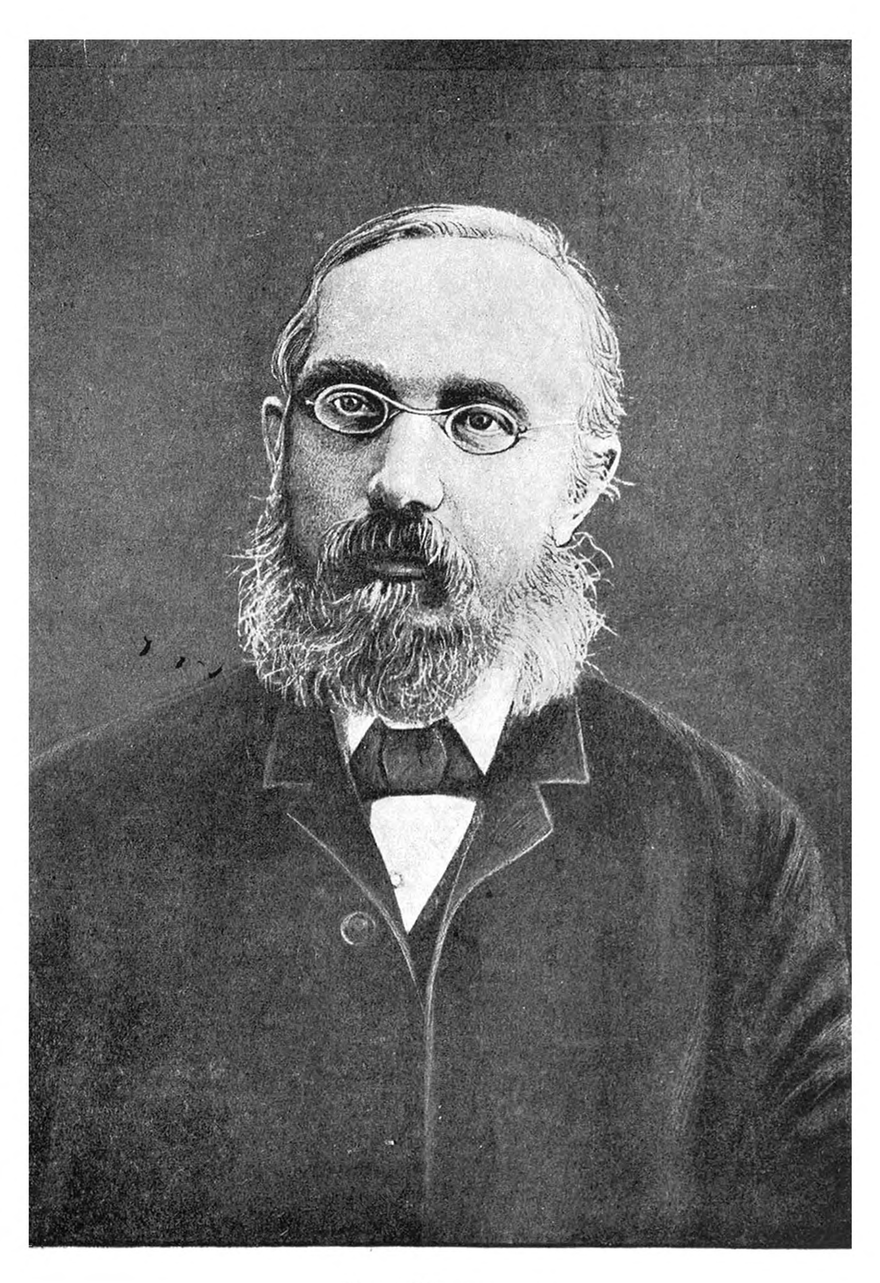
...рл Шорлеммер

ВОЗНИКНОВЕНИЕ И РАЗВИТИЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ



Карл Шорлеммер
(1834 — 1892)

АКАДЕМИЯ НАУК СССР • ИНСТИТУТ ФИЛОСОФИИ

КАРЛ ШОРЛЕММЕР

ВОЗНИКНОВЕНИЕ И РАЗВИТИЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Перевод со второго английского издания

Под редакцией, с вступительной статьей и примечаниями

А. А. МАКСИМОВА



ОНТИ. ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

МОСКВА 1937

Цена 4 р. 50 к. Переплет 1 руб.

АННОТАЦИЯ

К. Шорлеммер, друг и единомышленник К. Маркса и Ф. Энгельса, принадлежит к числу основателей современной органической химии и в свое время работами по парафинам приобрел мировую известность. Вместе с тем он был выдающимся педагогом, написавшим учебник органической химии, переведенный на ряд языков. К. Шорлеммер был первым химиком-диалектиком. Его книга „Возникновение и развитие органической химии" дает общий очерк возникновения и развития органической химии и может служить для более глубокого понимания исторических корней ее. Она с пользой может быть прочтена как студентом, прошедшим курс органической химии, так и специалистом-научным работником.

Напечатано по распоряжению
Академии Наук СССР.

Непременный секретарь
Академии Наук СССР

Н. П. Горбунов

СОДЕРЖАНИЕ

ВОЗНИКНОВЕНИЕ И РАЗВИТИЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

THE

RISE AND DEVELOPMENT

OF

ORGANIC CHEMISTRY

BY

CARL SCHORLEMMER, LL.D., F.R.S.

LATE PROFESSOR OF ORGANIC CHEMISTRY IN THE OWENS COLLEGE, MANCHESTER
VICTORIA UNIVERSITY

REVISED EDITION

EDITED BY

ARTHUR SMITHELLS, B.Sc.

PROFESSOR OF CHEMISTRY IN THE YORKSHIRE COLLEGE, LEEDS,
VICTORIA UNIVERSITY

London
MACMILLAN AND CO.
AND NEW YORK
1894

Титульный лист второго английского издания книги К. Шорлеммера 1894 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА

К. Шорлеммер, автор книги „Возникновение и развитие органической химии“, был близким другом и единомышленником Маркса и Энгельса. В то же время он был первым химиком — сознательным сторонником диалектического материализма. Уже одно это достаточно оправдывает издание книги Шорлеммера на русском языке.

Книга Шорлеммера заслуживает издания также и потому, что на русском языке до сих пор нет ни оригинальных, ни переводных работ, посвященных истории органической химии. Имеющиеся оригинальные и переводные работы по общей истории химии, содержащие некоторые сведения и по истории органической химии, или очень кратки или вышли до революции и являются библиографической редкостью. Поэтому книга Шорлеммера, написанная одним из творцов современной органической химии, восполнит имеющийся пробел в литературе по истории химии.

Впервые книга была издана на английском языке в 1879 г. В 1885 г. она была переведена и издана по-французски. В 1889 г. вышло расширенное немецкое издание. Наконец в 1894 г., уже после смерти Шорлеммера, вышло второе английское издание, которое подготовлено было еще самим автором.

Настоящее русское издание является переводом с последнего английского издания. Перевод выполнен И. О. Баенским.

Переводу книги Шорлеммера предпослана статья А. А. Максимова, дающая общие биографические сведения и характеристику научных и политических воззрений К. Шорлеммера.

История развития органической химии доведена в книге Шорлеммера примерно до 80-х годов прошлого столетия; представление об успехах органической химии за последние 50 лет можно получить из многих достаточно подробных

курсов органической химии. Однако в тех случаях, когда нужно было дать читателю краткие справки по тому или иному вопросу, не заставляя его прибегать к специальной литературе, к соответствующим местам книги Шорлеммера сделаны примечания. Эти примечания помещены в конце книги, а в тексте работы Шорлеммера места, к которым относятся примечания, отмечены звездочкой.

А. Максимов

КАРЛ ШОРЛЕММЕР

(1834—1892 гг.)

С эпохой революции 1848 г. в Германии связано выступление на сцену большей части ведущих буржуазных естествоиспытателей XIX в. и значительная часть открытий, заложивших фундамент современной науки.

Либих (род. в 1803 г.), Р. Майер (род. в 1814 г.), Вирхов (род. в 1821 г.), Гельмгольц (род. в 1821 г.), Шванн (род. в 1810 г.), Шлейден (род. в 1804 г.), Геккель (род. в 1834 г.) и т. д. — вот имена, неразрывно связанные с эпохой 1848 г. Выступление их на историческую сцену знаменовало переворот или даже создание заново целых отраслей науки. Либих организует в 1825 г. первую университетскую химическую лабораторию и закладывает основы агро-химии, произведшей переворот в сельском хозяйстве. Майер и Гельмгольц открывают закон сохранения и превращения энергии. Шванн и Шлейден создают клеточную теорию организмов. Вирхов своей целлюлярной патологией создает новую отрасль науки и подводит научный фундамент для понимания патологических процессов.

Но мало того, что этими учеными создается новая наука. Многие из них принимают деятельное участие в буржуазном движении 1848 г. Либих своими статьями и речами о положении химии в Пруссии и Австрии вскрывает неспособность старого правительства организовать развитие промышленности, вскрывает тормозы, стоящие на ее пути. Он призывает к развитию науки и нового производства, основанного на научных началах. Вирхов в бурные дни мартовской революции участвует даже в баррикадных боях, а затем при посредстве своего журнала „Медицинская реформа“ и в ряде своих статей разоблачает вину старого режима в распростра-

нении эпидемий и организует медицинскую общественность на борьбу за новые буржуазные отношения.

Если к сказанному добавить, что к этому же периоду относится и деятельность проповедников буржуазного материалистического мировоззрения: Фогта (участника Национального собрания и вождя буржуазно-демократического движения), Мелешотта и Бюхнера, то мы получим представление о том, какое влияние оказала революция 1848 г. на формирование кадров буржуазных ученых в Германии.

Однако движение среди естествоиспытателей этой эпохи не ограничивалось влиянием буржуазии. Уже тогда на часть передовой интеллигенции оказывала свое революционизирующее влияние классовая борьба пролетариата.

«В те периоды, когда борьба классов близится к развязке, — писали Маркс и Энгельс в „Коммунистическом манифесте,“ — процесс разложения в среде господствующего класса внутри всего старого общества принимает такой сильный, такой резкий характер, что некоторая часть господствующего класса отделяется от него и примыкает к революционному классу, носителю будущего».

Правильность этого положения подтвердилась в рассматриваемый период фактом появления ряда естествоиспытателей и врачей, которые в отличие от перечисленных выше буржуазных ученых примкнули к пролетарскому движению. Сюда прежде всего нужно отнести Кугельмана, члена I Интернационала, врача по специальности, имевшего большую практику в Ганновере, друга Маркса. Сюда же относятся врач Даниэльс, химик Отто, участники Кельнского процесса коммунистов и ряд других лиц. К числу примкнувших к пролетарскому движению принадлежал и Карл Шорлеммер.

I

ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ ЖИЗНИ И ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ШОРЛЕММЕРА

Карл Шорлеммер, родившийся 30 сентября 1834 г. в Дармштадте в Германии, был сыном столяра Иоганна Шорлеммера и его жены, урожденной Рот. Он был старшим из 9 детей этого многочисленного семейства.

Начальное образование Шорлеммер получил в народной школе. Затем он перешел в четырехклассное реальное училище, которое успешно окончил. Уже в реальном училище Шорлеммер обнаружил большие способности к учебе и не только справлялся со своими уроками, но и помогал своим товарищам. Учителя, видя способности и склонность Шорлеммера к учебе, советовали ему продолжать образование.

Отец Карла, простой ремесленник, обремененный большой семьей, не считал возможной дальнейшую учебу сына из-за недостатка средств. Но благодаря настояниям матери, понимавшей и поддерживавшей стремления сына, Шорлеммер поступил в высшую ремесленную школу в Дармштадте, в которой и учился с 16 до 19 лет. Первые $2^1/_2$ года в этой школе Шорлеммер посвятил изучению общеобразовательных предметов, математики и естествознания, новых языков; последние полгода в специальном классе — преимущественно физики и химии.

Особенная склонность к химии у Карла сказалась здесь не только в успешном выполнении требований программы, но и в участии в работе школьной лаборатории. Однако несмотря на это, а также и на отличные оценки преподавателей, отец Шорлеммера настоял на прекращении учебы сына в высшей ремесленной школе до ее окончания и на выборе практической профессии.

По примеру и при содействии своего школьного товарища (позднее тоже ученого) Дитмара Шорлеммер избрал профессию, наиболее близкую к любимой им химии, — профессию фармацевта. Весной 1853 г. Шорлеммер поступил аптекарским учеником в аптеку Линденборна в Гросс-Умштадте.

Работая в аптеке, Шорлеммер одновременно самостоятельно изучал химию, а также астрономию. Кроме того в этот период Шорлеммер любил прогулки по живописным окрестностям, расположенным в горах Оденвальда, и с большим увлечением изучал ботанику, в которой и приобрел солидные познания.

В короткий по сравнению с обычной практикой того времени срок, в $2^1/_2$ года, Шорлеммер сдал экзамен на звание аптекарского помощника.

Получив это звание, он поступил аптекарским помощником в одну из аптек в Гейдельберге. В это время в Гейдельбергском университете выдающуюся роль играл Р. Бунзен. Работая в аптеке, Шорлеммер использовал свободное время для слушания лекций Бунзена. Эти лекции и все большая тяга к научной работе привели в конце концов к тому, что Шорлеммер решил бросить свою фармацевтическую профессию и заняться университетской учебой всерьез. Весной 1859 г. он поступает студентом в Гиссенский университет.

Однако университетские занятия Шорлеммера в Гиссене продолжались всего один семестр. Но и за этот единственный семестр своего пребывания в университете Шорлеммер успел сделать много: он прошел экспериментальный курс химического анализа и, как ранее в ремесленной школе, обнаружил при этом большие способности к самостоятельной работе. Он легко находил неправильности в ведении анализа, в вычислении количественных результатов анализа и быстро завоевал внимание руководителя практических работ профессора Вилля, который давал ему особые задания.

Одновременно с лабораторной работой по химии Шорлеммер слушал в Гиссенском университете лекции известного специалиста по истории химии профессора Германа Коппа. Эти лекции оказали на Шорлеммера особенное влияние, так как он сам имел склонность к глубокому историческому изучению увлекавшей его науки.

Осенью 1859 г. Шорлеммер оставил университет и занял место частного ассистента у английского профессора химии Роско в Оуэнском колледже в Манчестере. Это место Шорлеммер получил по рекомендации своего друга Дитмара, занимавшего до этого времени место ассистента у Роско.

Этот жизненный шаг имел решающее влияние на всю дальнейшую судьбу Шорлеммера. С момента его переселения в Англию его деятельность получает твердую почву, которой он не оставляет до конца своих дней.

Шорлеммер, будучи частным ассистентом Роско, помогал последнему в его научных работах. Так, он участвовал в иссле-

довании разбавленных кислот с постоянной температурой кипения. Но скоро он переходит к самостоятельной работе.

В 1861 г. Шорлеммер занимает место официального штатного ассистента в химической лаборатории Оуэнского колледжа. В этом же году он начинает свою первую самостоятельную исследовательскую работу, опубликованную в следующем 1862 г. Начиная с этого времени и в течение 15 лет, Шорлеммер публикует одну за другой до 50 работ по органической химии, главным образом по химии предельных углеводородов.

Все эти работы относятся к одной определенной области, именно к области парафиновых углеводородов и их производных, и являются поистине классическими.

Эти работы скоро создали Шорлеммеру европейскую и даже мировую известность в области органической химии и получили соответствующую академическую оценку.

В 1870 г. Шорлеммер избирается в члены Манчестерского литературного и научного общества. В 1871 г. он избирается в члены Лондонского королевского общества, соответствующего Академии наук. В 1874 г., впервые в Англии, в Оуэнском колледже создается кафедра органической химии, профессором которой становится Шорлеммер и на которой остается до конца своих дней. В 1878 г. Шорлеммера избирает своим членом и Американское научное общество. В 1888 г. Глазговский университет избирает Шорлеммера доктором honoris causa.

Если научные работы делали Шорлеммера широко известным в научных кругах, то его преподавательская и особенно литературная, деятельность сделала его известным и широким кругам учащихся в области химии и особенно органической химии.

Шорлеммер после избрания его профессором начинает отдавать много времени педагогической и особенно литературно-педагогической работе. Эта литературно-педагогическая работа начата была Шорлеммером еще в 1867 г. переводом на немецкий язык лекций по химии Роско. В 1870 г. Шорлеммер перевел на немецкий язык руководство по спектральному анализу Роско. Эта работа возникла в связи с потребностью металлургии в исследовании пламени бессемеровских печей.

В 1871 г. Шорлеммер издает свой оригинальный учебник по органической химии, который скоро получает широкое распространение в различных странах. Этот учебник в 1873 г. был переведен и на русский язык (в 1876 г. вышло 2-е русское издание). В предисловии к этому русскому изданию Бутлеров писал: „Фактический материал химии углеродистых соединений разрастается так быстро, что учебники этой части науки стареются не годами, а месяцами. Огромность этого материала такова, что не только учащемуся, но и ученому не охватить памятью всей его массы, а между тем известная полнота в знакомстве с фактами необходима всякому, кто хочет не просто знать отрывочные факты, но изучить — хотя бы до некоторой степени — науку". Подчеркнув далее, что изложение фактического материала возможно лишь на основе определенных теоретических воззрений, Бутлеров отмечает, что единственно правильными теоретическими воззрениями являются воззрения, кладущие в основу принцип химического строения (структурные формулы). Всем этим требованиям и удовлетворял учебник химии углеродистых соединений Шорлеммера.

В 1877 г. Шорлеммер вместе с Роско издал на немецком языке первый том обширнейшего руководства по химии (Ausführliches Lehrbuch der Chemie), которое с 1878 г. начало выходить и на английском языке. Это руководство — собственно „хандбух", написанный в систематическом порядке, — охватывает как общую, так и органическую химию. Первые два тома были посвящены общей химии. Начиная же с третьего тома, это руководство посвящено органической химии. Самим Шорлеммером были написаны целиком третий, четвертый и часть пятого тома. Все издание составило девять больших томов и закончено было уже после смерти Шорлеммера.

Наконец Шорлеммеру принадлежит также и труд по истории органической химии. Эта работа под названием „Rise and Development of organic Chemistry" вышла сначала в более кратком виде в 1879 г. на английском языке. В 1885 г. появился французский перевод этой работы. В 1889 г. вышло второе издание ее на немецком языке. На английском языке

DER

URSPRUNG UND DIE ENTWICKELUNG

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

VON

C. SCHORLEMMER,

Professor der organischen Chemie an der Victoria-Universität, Manchester.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1889.

Титульный лист немецкого издания книги К. Шорлеммера 1889 г.

второе издание, подготовленное самим Шорлеммером, появилось уже после его смерти в 1894 г.

Помимо этой работы, посвященной Герману Коппу, Шорлеммер предпринял большую работу по истории химии, которая, к сожалению, осталась незаконченной (доведена лишь до конца в XVIII в.). Эта работа не издана и до настоящего времени. Много отдельных исторических экскурсов, а также и краткая общая глава об истории органической химии, содержится в „Ausführliches Lehrbuch der Chemie". Кроме того имеется несколько отдельных статей Шорлеммера по истории химии.

В начале шестидесятых годов Шорлеммер знакомится с Марксом и Энгельсом.

Стихийные коммунистические убеждения, которые имелись у Шорлеммера и ранее, в дальнейшем под влиянием Маркса и Энгельса превратились в сознательное отношение к историческому процессу. До конца манчестерского периода жизни Энгельса, т. е. до конца 1870 г., Шорлеммер находился в непосредственном общении с Энгельсом. С конца 1870 г., после переезда Энгельса в Лондон, Шорлеммер находился в оживленной переписке с Марксом и Энгельсом, которая, как отмечает Энгельс, „большею частью вращалась вокруг естествознания и партийных вопросов".

С возникновением германской социал-демократической партии Шорлеммер, как и его брат Людвиг, вступает в члены ее и до конца жизни остается в ее рядах, аккуратно выплачивая членские взносы и выполняя некоторые партийные поручения. В 80-х годах за свою принадлежность к социал-демократии Шорлеммер во время своего пребывания в Германии подвергается даже обыску. Однако переход Шорлеммера еще в 1879 г. в английское подданство избавляет его от дальнейших последствий и преследования.

Замкнутый с чужими людьми, враг светских условностей, Шорлеммер был остроумным, веселым и интересным собеседником в кругу близких ему людей. Такими людьми и были для него Маркс и Энгельс с их семьями, и Шорлеммер

обычно проводил свои каникулы, если он не уезжал в Германию, в кругу их семей. Живой характер Шорлеммера был причиной того, что наряду с шутливым прозвищем, указывавшим на его профессию „Хлормейер", он получил еще от Маркса другое прозвище — „Jollymeyer", т. е. „веселый Мейер". Эти прозвища часто встречаются в десятках писем Маркса и Энгельса друг к другу и к другим лицам (Зорге, Э. Бернштейну), в которых имеются упоминания о Шорлеммере.

Шорлеммера с Марксом и Энгельсом связывали не только общность политических убеждений, но и общность теоретических интересов. Маркс и Энгельс следили самым внимательным образом за научными успехами Шорлеммера, читали его книги по химии („Курс органической химии", „Очерк по истории органической химии") и т. д. В свою очередь Шорлеммер неоднократно давал Марксу и Энгельсу ответы на интересовавшие их вопросы из области естествознания и прежде всего химии. Высказывая свои мнения по поводу тех или иных химических книг, интересовавших Маркса и Энгельса, Шорлеммер участвовал также и при обсуждении вопросов философии, которые рассматривались Марксом и Энгельсом в их трудах.

Таков в основных чертах образ ученого и убежденного сторонника пролетарского движения Карла Шорлеммера. В то время как буржуазные ученые в массе своей шли все больше в сторону реакции, в то время как и среди примыкавших к пролетарскому движению из числа интеллигенции немало потом отошло от этого движения, Шорлеммер остался до конца не только личным другом Маркса и Энгельса, но и преданным сторонником той борьбы, которую они возглавляли.

В 1892 г. Шорлеммер умер от раковой опухоли в груди. Энгельс, единственный в живых близкий друг Шорлеммера, проявил заботу о больном, а после его смерти от имени германской социал-демократической партии сказал на его могиле речь, появившуюся тогда же в партийной печати, и возложил на могилу венок.

За гробом Шорлеммера шли все студенты и профессора Оуэнского колледжа. В дальнейшем в этом колледже по под-

писке, организованной его почитателями, была создана лаборатория им. Шорлеммера.

II

ШОРЛЕММЕР-ХИМИК

Экспериментальные работы Шорлеммера относятся исключительно к области органической химии.

Органическая химия без всякого преувеличения может считаться наукой, созданной в XIX в. До этого времени знание органических веществ ограничивалось лишь знакомством с природными веществами и немногими получаемыми искусственно. Уксус, чернильные орешки, действие щелочей на жиры и получение мыла, смолы, краски, сахар и гумми, а также вино и пиво — вот примерно тот запас сведений, с которого началось развитие науки в новое время. В последующий период до XIX в. прибавилось открытие получения спиртов и эфиров, сухой перегонки органических веществ, действия кислот на спирты, расширение знаний лечебных растительных и животных веществ, открытие глицерина, органических кислот, молочного сахара, мочевины и некоторых других веществ.

Однако эти знания были лишь эмпирическими приемами изготовления или получения тех или иных веществ для технических или медицинских надобностей. Что же касается сущности химических процессов и состава органических веществ, то все это оставалось еще книгой за семью печатями. Лишь Л а в у а з ь е своими анализами показал, что большинство растительных веществ состоит из углерода, водорода и кислорода, тогда как животные вещества содержат еще азот и иногда фосфор. Но и этот сравнительно большой шаг вперед стал возможным лишь с установлением первого научно обоснованного списка химических элементов.

Колоссальным толчком к развитию органической химии в XIX в. послужило развитие капиталистической индустрии.

Особенную роль в этом отношении сыграли развитие красильного производства и открытие искусственных красок,

а также развитие применения светильного газа. Эти производства и расширение всех ранее известных производств (мыловарения, винокурения и т. д.) поставили перед химией задачу — раскрыть суть химического процесса превращения органических веществ, установить их состав и вообще овладеть химической реакцией в области органической химии, хотя бы в том размере, как это было уже достигнуто в области неорганической. К половине XIX в. возрос спрос на продукты перегонки каменного угля, получаемые как побочные при производстве светильного газа. К этому же времени на сцену начинает выступать и нефть. Продукты перегонки каменного угля и нефти и явились объектами исследования Шорлеммера, определившими содержание подавляющего большинства его специальных работ.

Первая работа Шорлеммера была посвящена исследованию легких масел из смолы, получаемой при перегонке кэннельских углей. Шорлеммер выделил из продуктов перегонки так называемые парафиновые углеводороды, определил их точки кипения, плотность паров, молекулярные веса и химический состав.

Уже эта работа привела Шорлеммера к несогласию с господствовавшими в то время представлениями о характере углеводородов, аналогичных тем, которые он получил и которые в то время относили к двум различным группам: одну группу составляли так называемые радикалы, а другую — водородные соединения этих радикалов.

Такого рода представления сложились на основе теории, возникшей к моменту выступления на арену борьбы Шорлеммера из прежних двух, ранее между собою боровшихся, теорий: теории радикалов и теории типов.

Первая теория, более ранняя по времени ее возникновения, имела свои корни еще в воззрениях Лавуазье, который все вещества, дающие с кислородом кислоты, называл радикалами. Согласно его воззрению и сера, и хлор, и фосфор являлись радикалами. Таким образом вначале слово радикал обозначало то же, что и слово элемент.

В дальнейшем это понятие радикала расширилось и было распространено и на сложные образования, выступающие

в химических реакциях как некий сложный элемент. Примерами таких сложных радикалов были аммоний, циан и т. п. Это представление о сложных радикалах было соединено Берцелиусом с представлением о полярной противоположности кислотных и щелочных окислов, электроположительных и электроотрицательных элементов, обусловленной электрической противоположностью зарядов элементарных частиц веществ.

Согласно Берцелиусу каждое сложное химическое вещество представлялось как соединение электроположительной и электроотрицательной частей. Так, соли, исходя из кислородной теории кислот Лавуазье, представляли как соединение основного и кислотного окислов. Например сернокислую соль калия писали $K_2O \cdot SO_3$, соду — $N_2O \cdot CO_2$ и т. д.

В применении к органическим веществам теория радикалов требовала деления всех веществ на две соответственных, полярно противоположных группы. Химическая реакция объяснялась также действием полярно противоположных веществ. Поэтому каждое вещество должно было состоять из взаимно противоположных радикалов.

Это представление клалось в основу изображения химических формул. Так, например, в качестве радикала ряда органических соединений принималась группа C_2H_4, получившая название *этерин*. На основе учения о радикале этерине этиловый алкоголь изображали как соединение этерина с водой, т. е. как $C_2H_4 + H_2O$; эфир как $2C_2H_4 + H_2O$; хлористый этил, как $C_2H_4 + HCl$ и т. д.

Особенно большое значение имел радикал *бензоил* C_7H_5O, наличием которого объясняли состав масла горьких миндалей, бензойной кислоты и т. д.

Характерной чертой теории радикалов было то, что и самые радикалы и входящие в них элементы считались неизменными по своим свойствам. Так, кислород, например, по Берцелиусу всегда должен был играть роль электроотрицательного элемента, этерин всегда играл ту же роль, несмотря на различие соединений, в которые он входил, и т. д.

Однако все более накапливавшиеся эмпирические данные об органических веществах и их реакциях не укладывались

в теорию радикалов. В отличие от действительных элементов радикалы оказывались довольно призрачными образованиями, так как оказывалось возможным выбирать их по произволу, и различные авторы для одних и тех же соединений принимали различные радикалы. Так, вместо этерина, т. е. группы C_2H_4, некоторые принимали группу C_2H_5.

В конце концов в противовес теории радикалов возникла теория типов, которая рассматривала каждое из органических соединений как нечто целостное и специфическое, выражающее некий определенный целостный тип.

Согласно теории типов можно было определенное органическое вещество подвергать различным превращениям, не меняя его типа, например CH_4 превратить в CH_3Cl или $C_2H_4O_2$ в $C_2Cl_3HO_2$ и т. д.

Но как и учение о радикалах, теория типов возникла под влиянием представлений, взятых из неорганической химии. Защитники учения о радикалах не видели специфичности органических соединений и того, например, что кислород в них выступает иначе, чем в неорганических соединениях, что органические соединения отличаются от солей и пр. Делая шаг вперед в познании специфической природы органических соединений, защитники теории типов однако вначале также исходили из типов, известных из неорганической химии, и подводили под эти типы органические соединения.

Так, принимали тип водорода и получали такой ряд соединений, охватывающий углеводороды, их галоидопроизводные и т. д.:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\} \text{ и т. д.}$$

Принимали тип воды и подводили под него следующие соединения:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \quad \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O \quad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O \quad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O \quad \left.\begin{matrix}C_3H_7\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O \text{ и т. д.}$$

т. е. алкоголи, эфиры и пр.

То же самое делали с типом аммиака:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}CH_3\\H\\H\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\H\end{matrix}\right\}N \text{ и т. д.}$$

Правда, в дальнейшем в качестве типа был выдвинут тип CH_4. Но это не изменило основной метафизической черты теории типов: наличия некоторого количества неизменных типов, между которыми нет переходов и генетической связи. Таким образом теория типов, как и прежняя теория радикалов, страдала метафизичностью.

Самой главной заслугой теории типов, помимо рассмотрения с точки зрения целостности, было то, что она допускала, опираясь на опыт, замену водорода хлором, кислородом и т. п., т. е. элементами с прямо противоположными электрохимическими свойствами без изменения типа соединений, т. е. его главнейших, специфических реакций и типичных свойств. При этом и самый механизм химической реакции эта теория рассматривала иначе, чем теория радикалов. За основной тип реакции она считала тип обменных реакций, при которых происходит замещение одних элементов другими, без изменения самого типа вещества.

Однако при наличии всех положительных черт метафизичность теории типов и общее несовершенство представлений органической химии скоро привели ее к противоречию с все быстрее и быстрее накапливавшимися эмпирическими данными. Мнимая противоположность теории типов и теории радикалов скоро разрешилась, несмотря на жесточайшую предшествующую борьбу их представителей, тем, что теория типов восприняла в себя учение о радикалах как составную подчиненную часть. Но и этого было недостаточно для создания таких теоретических представлений, которые бы осветили путь дальнейшего развития органической химии, дали бы в руки химикам компас для ориентировки в накапливавшемся море сырых и противоречивых эмпирических данных.

Для этого нехватало прежде всего правильного различия между атомными, молекулярными и эквивалентными весами. Весьма важные для разрешения все более накапливавшихся

в органической химии затруднений взгляды Авогадро об отношении объемов газов и паров к числу заключающихся в них молекул не находили признания. Защита этих взглядов талантливым химиком Жераром не встречала всеобщей поддержки. Результатом всего этого был разнобой в формулах химических соединений и всеобщая путаница. Эта путаница достигла своего апогея в период, когда новые взгляды благодаря Каницарро стали завоевывать все более и более союзников. Это и вызвало созыв специального конгресса в Карлсруэ в 1860 г.

Чтобы представить себе, о чем шла тогда речь, нужно сказать, что вместо современных атомных весов и современных представлений о строении молекул водорода, кислорода, воды и т. д., принятых теперь, в период до конца 50-х годов XIX столетия были в употреблении эквивалентные веса. Для углерода принимался эквивалентный вес, равный 6, для кислорода, равный 8, для водорода, равный 1, а иногда $^1/_2$, и т. д. Поэтому формула, например, этерина писалась C_4H_4, формула бензоила — $C_{14}H_{10}O_2$ и т. д., молекулу водорода и кислорода не отличали от атома и т. п.

Если к сказанному добавить, что не существовало еще представления об определенной валентности элементов и о четырехвалентности углерода, а учение о сцеплении атомов углерода только начинало пробивать себе путь, то мы представим себе в основных чертах то состояние органической химии, которое было налицо, когда на научную арену выступил К. Шорлеммер.

Вследствие указанной путаницы между атомными, молекулярными и эквивалентными весами и благодаря теории типов и радикалов считали, что существуют в свободном виде такие радикалы как метил, этил и т. п. и их водородные соединения. Поэтому отличали газообразное вещество, соответствующее по составу радикалу метилу — CH_3, от другого вещества, являющегося водородным соединением радикала этила, — C_2H_5, т. е. от C_2H_6.

Шорлеммер, имевший дело как раз с веществами указанного состава и родственными им, впервые усомнился на основе своих исследований в справедливости отдельного существования и радикала метила и водородного соединения этила.

Более того, он утверждал тождество этих двух веществ, которые относили к двум различным типам.

Опираясь на свои работы о химическом строении американской нефти (1862—1863 гг.), о производных водородных соединений гептила (1863 г.), о химическом строении так называемых алкогольных радикалов (1863 г.) и о действии хлора на метил (1864 г.), Шорлеммер в своей работе, опубликованной в 1864 г., окончательно доказал тождество радикала метила и водородного соединения радикала этила и тем самым нанес окончательный удар теории типов.

Другим большим достижением Шорлеммера в установлении правильных представлений о строении органических соединений было установление тождества всех четырех валентностей атома углерода. В 1858 г. Кекуле и Каупер выдвинули сыгравшую историческую роль теорию о четырехвалентности атома углерода. Однако в первые годы после установления этой теории было неясно, тождественны ли эти валентности или отличаются между собою. В 1868 г. в работе о классификации и структуре углеводородов парафинового ряда Шорлеммер доказал это тождество.

Учение о четырех тождественных валентностях углерода вместе с учением о сцеплении углеродных атомов в углеродную цепь послужило той теорией, которая легла в основу структурных формул органической химии и бросила яркий свет на все до тех пор неясные проблемы.

Структурные формулы дали возможность рационально объяснить генезис органических веществ. Особую роль в этом отношении сыграло установление гомологических рядов органических соединений. Самым важным и первым рядом таких соединений, с которого и теперь начинают изложение органической химии, является ряд жирных соединений или ряд парафинов или еще иначе ряд метана.

Именно Шорлеммеру принадлежит основная заслуга исследования этого ряда. Многие из углеводородов этого ряда он открыл сам и всесторонне исследовал. Вместе с тем Шорлеммером были открыты некоторые важные реакции этих углеводородов, например действие на них хлора — реакция, имеющая общее значение.

Оценивая значение работ Шорлеммера по углеводородам парафинового ряда, Энгельс писал в некрологе, посвященном Шорлеммеру:

„Теми знаниями, которыми мы в настоящее время обладаем о парафинах, мы обязаны главным образом Шорлеммеру. Он исследовал известные в то время соединения, принадлежащие к группе парафинов, отделил один вид от другого, и многие из них были впервые получены им в чистом виде. Другие члены ряда, которые по теории должны были существовать, но в действительности не были еще найдены, были им открыты и им же получены. Таким образом он стал одним из основателей современной научной органической химии“[1].

Структурные формулы, гомологические ряды и т. д. — все это дало возможность привести в систематический порядок накопившуюся уже тогда почти необозримую массу органических соединений. Этот порядок отражал реально существующую генетическую связь между органическими соединениями. Последовательное применение созданной систематики органических соединений дало возможность предсказать существование еще неоткрытых соединений и находить способы их получения. В то же время установление генезиса органических соединений от простейших до самых сложных послужило теоретической основой для синтеза органических соединений из простейших и даже из элементов.

В установлении и распространении этой научной систематики органических соединений большая заслуга опять-таки принадлежит Шорлеммеру; его „Учебник соединений углерода“ сыграл в этом отношении большую роль. На нем воспитались поколения химиков в ряде стран. Последовательная и всесторонняя, единственная в то время разработка систематики органических соединений была осуществлена Шорлеммером в его (совместно с Роско) многотомном „Ausführliches Lehrbuch der Chemie“.

Если к сказанному добавить, что Шорлеммеру принадлежит кроме классических исследований парафинов исследование взаимоотношений первичных и вторичных алкоголей

[1] Энгельс, Диалектика природы, изд. 3-е стр. 276 — 277 (1930).

работы об аурине и его отношении к розанилину, то мы получим представление о заслугах К. Шорлеммера перед органической химией.

Подводя итог, мы можем сказать, что он дал классическое исследование парафиновых углеродов и ряд других исследований; двинул вперед развитие теории органической химии, нанеся доказательством тождества радикала метила и водородистого этила последний удар теории типов; доказал тождество четырех валентностей углерода; был одним из создателей научной систематики органических соединений.

Шорлеммер стоял в ряду самых талантливых, достигших мировой известности, химиков своего времени. Этого он достиг своими экспериментальными работами по органической химии. Но кроме этого Шорлеммер обладал еще одной чертой, которая выделяла его из ряда других химиков и в известном отношении ставила его выше. Этой чертой являлось то, что он не только творил новую химию, но отдавал себе сознательный отчет в совершающемся процессе развития химии. В то время как обычные химики-эмпирики стихийно следовали историческому ходу развития химии, Шорлеммер научно понял этот ход развития и сумел осветить его с точки зрения самой передовой и единственно научной теории, теории марксизма.

III

ШОРЛЕММЕР-ДИАЛЕКТИК

Шорлеммер не был только естественнонаучным материалистом, он был марксистом.

Имеющиеся биографические данные говорят, что он к марксизму пришел (в отличие от ряда других ученых) через политические убеждения, правда, вначале выражавшиеся стихийно. Поэтому он ранее проявил себя как сторонник коммунизма, о чем мы скажем в следующей главе, а потом уже усвоил теорию марксизма. Этот переход от стихийных коммунистических убеждений к сознательному применению и пониманию марксистской теории произошел у Шорлеммера под влиянием Маркса и Энгельса.

Если говорить о философских воззрениях Шорлеммера, то нужно сказать, что сначала он держался обычных воззрений, свойственных эмпирикам-ученым. Сам Шорлеммер в своей книге „Возникновение и развитие органической химии“ попутно отмечает изменение своих взглядов. Так, говоря о древних натурфилософах, он пишет: „Укоренился взгляд, что древние философы в своем стремлении способствовать научному знанию следовали предательской тропинкой спекуляции вместо надежного пути наблюдения и эксперимента“. И тотчас же добавляет: „Этот взгляд, разделявшийся некоторое время и автором, не может однако считаться истинным, так как мы находим и среди древних много проницательных наблюдателей. Достаточно взглянуть в произведения Страбона и ознакомиться с тем, что говорит Посидоний о приливах и отливах, или прочесть Гераклита, чтобы найти у них доказательства более ясного понимания неотделимой связи между материей и движением, чем это выражено у многих современных физиков“[1].

Уже из этого отрывка ясно, откуда и какого рода шло влияние, которое привело к изменению взглядов Шорлеммера. Именно Маркс и Энгельс были хорошими знатоками древних авторов, именно они указали Шорлеммеру на неправильность его прежней оценки древних диалектиков.

Познакомившись в начале 60-х годов прошлого столетия сначала с Энгельсом, а затем и с Марксом, Шорлеммер в дальнейшем все более сдружается с ними, делаясь не только их единомышленником, но и близким человеком. Энгельс в некрологе, посвященном Шорлеммеру, отмечает, что Шорлеммер „свои каникулы проводил регулярно в Лондоне у Маркса и у меня, за исключением того времени, которое он бывал в Германии“[2].

Во время этих продолжительных встреч Шорлеммера с Марксом и Энгельсом происходили те поучительные для первого беседы, которые и привели к перемене и углублению его философских воззрений. Правда, и Шорлеммер оказывал,

---

[1] Настоящее издание, стр. 46.

[2] Энгельс, Диалектика природы, изд. 3-е стр. 279 (1930).

прежде всего как специалист-химик, помощь Марксу и Энгельсу. Он был их постоянным консультантом по вопросам химии. Какого рода была эта помощь, можно судить по тем следам, которые имеются в сохранившейся переписке Маркса, Энгельса и Шорлеммера.

Так, в письме Энгельса Марксу от 16 июня 1867 г. сообщается об оценке Шорлеммером новейших успехов атомистики в связи с открытиями в химии; в письме Энгельса Марксу от 24 июня того же года сообщается мнение Шорлеммера о роли Вюрца в развитии атмоистических воззрений в химии, мнение, повлиявшее на соответствующую формулировку Маркса в „Капитале"; в письме Маркса к Энгельсу от 3 января 1868 г. делается запрос к Шорлеммеру о новейшей литературе по агрономической химии; в письме Энгельса Марксу от 11 февраля 1870 г. Энгельс сообщает Марксу, что он хочет „порасспросить" Шорлеммера о пироксилине и т. д.[1].

Надо сказать, что эти запросы Маркса и Энгельса, ввиду их серьезности, заставляли Шорлеммера много думать и расширяли его собственный кругозор.

Превращение Шорлеммера из обычного эмпирика в теоретически мыслящего человека сказалось прежде всего на взглядах Шорлеммера на соотношение между теорией и эмпирией. В своей книге „Возникновение и развитие органической химии" он выступает в защиту теории, когда высмеивает нападки эмпирика К о л ь б е на В а н т-Г о ф ф а, когда говорит о том, что Кольбе „не в состоянии понять, что для развития любой ветви естествознания непрерывно требуются новые гипотезы", когда выступает вообще в защиту химиков, способных мыслить теоретически, которых нередко их противники-эмпирики окрещивали ругательской кличкой „натурфилософы"[2].

Правильное понимание Шорлеммером роли теории сказалось и на его собственных занятиях по химии. Прекрасный, талантливый экспериментатор Шорлеммер много уделял внимания изучению теоретической химии. Энгельс в некрологе

---

[1] М а р к с и Э н г е л ь с, Собр. соч., т. XXIII, стр. 415, 419; т. XXIV стр. 2, 289.

[2] Настоящее издание, стр. 216, 217.

пишет: „Наряду с этими специальными работами он еще много занимался так называемой теоретической химией, т. е. основными законами своей науки и той связью, которая существует у нее со смежными науками, именно с физикой и физиологией“ [1].

Понимание значения роли теории сказалось у Шорлеммера также в том, что он, как видно уже из приведенного выше отрывка, основательно изучал древне-греческих натурфилософов. Шорлеммер изучал и ценил также и Гегеля.

В отношении последнего Энгельс в „Диалектике природы“ писал: „Естествоиспытатели в своей массе все еще не могут отказаться от старых метафизических категорий и беспомощны, когда приходится рационально объяснить и систематизировать эти современные факты, которые показывают, так сказать, наглядно наличие диалектики в природе. А здесь волей-неволей приходится мыслить: атомы и молекулы и т. д. нельзя наблюдать микроскопом, а только мышлением. Сравни химиков (за исключением Шорлеммера, который знает Гегеля) и „Целлюлярную патологию“ Вирхова, где общие фразы должны, в конце концов, прикрыть беспомощность автора“ [2].

В некрологе читаем у Энгельса о том же: „Он (Шорлеммер — А. М.) был единственным выдающимся естествоиспытателем своего времени, который не пренебрег изучением тогда всеми пренебрегаемого Гегеля, которого он сам высоко ценил [3].

Под влиянием Маркса и Энгельса Шорлеммер усвоил однако не только философское учение марксизма, но и экономическую и историческую теорию. Из переписки Маркса и Энгельса известно, что Шорлеммер читал „Капитал“ Маркса еще в корректуре.

Уже на основании даже того, что изложено выше, для нас не должно быть удивительным, что усвоение учения марксизма сказалось у Шорлеммера и на его книге „Возникновение и развитие органической химии“ и на других работах по истории химии. Это сказалось прежде всего на понимании Шорлем-

[1] Энгельс, Диалектика природы, изд. 3-е, стр. 278 (1930).

[2] Маркс и Энгельс, Собр. соч., т. XIV, стр. 392.

[3] Энгельс, Диалектика природы, изд. 3-е, стр. 278 (1930).

мером факторов в развитии химии. Он ясно видел зависимость возникновения и развития химии от практических потребностей, прежде всего от потребностей производства.

Так, в кратком очерке развития органической химии, данном в третьем томе „Ausführliches Lehrbuch der Chemie", он подчеркивает, что первоначальные химические знания были чисто практическими знаниями. Но и в дальнейшем эта практика оказывает определяющее влияние на развитие химии. Именно поэтому например из двух существующих в XVI в. химических направлений одно является металлургическим, а другое медицинским.

Вместе с тем Шорлеммер не растворял химии как науки в практической деятельности человека. Раз возникнув (впервые, по Шорлеммеру, под влиянием работ Бойля) как теоретическое знание, химия оказывает обратное влияние на производство. Шорлеммер приводит в этом отношении один из характернейших примеров — пример с ализарином.

В своей книге „Возникновение и развитие органической химии" он пишет: „Открытие Гребе и Либермана произвело полный переворот в ситцепечатании, в крашении и в производстве мареновых препаратов гораздо скорее, чем ожидали. В настоящее время марена находит лишь весьма ограниченное применение при крашении шерсти. Двадцать лет тому назад годичный сбор марены составлял около 500 тыс. *т*, из которых половина приходилась на Францию; но уже 10 лет тому назад весь экспорт из Авиньона составлял 500 *т*. Когда друг автора, посетивший несколько лет тому назад этот интересный старый город, попросил показать ему плантации марены, то он получил в ответ: „Она больше не растет, так как ее производят машинами". Открытие искусственного ализарина отразилось не только на земледелии, но еще большее влияние оно оказало на производство каменноугольного дегтя, каустической соды и хлористого калия; что касается трехокиси серы, применяемой для получения сульфоновой кислоты, то ее производство открыло совершенно новую отрасль промышленности" [1].

Таким образом для Шорлеммера химия как наука не сва-

---

[1] Настоящее издание, стр. 265, 266.

лилась с неба, как это изображали многие буржуазные историки естествознания, что и отмечал Энгельс в своем письме к Штаркенбургу, а возникла под влиянием потребностей производства[1].

Именно потому, что Шорлеммер понимал действительный корень происхождения химии, он был враждебен всяким антинаучным попыткам объяснять развитие науки не на основе производственных отношений, а на основе националистических моментов или на основе идеалистического понимания роли личности в истории. Шорлеммер в отличие от буржуазных историков естествознания, особенно в отличие от современных фашиствующих историков, был интернационалистом, был враждебен к шовинизму. Он с одинаковым вниманием отсится к заслугам немецких, английских, французских или русских химиков. У него нет и не могло быть стремления изобразить историю химии, как какое-то победное шествие „национального духа".

В то же время мы не находим у Шорлеммера столь обычного у буржуазных историков науки вращения на холостом ходу вокруг проблемы приоритета. Он понимал, что каждое открытие необходимо и исторически подготовлено всем предшествующим ходом развития науки и не является продуктом отдельной гениальной личности. Именно поэтому, если не говорить вообще о чрезвычайной скромности Шорлеммера, он не выдвигал и роли своих собственных открытий.

История развития химии для Шорлеммера — закономерный процесс. Поэтому он прослеживает в своих исторических работах, и прежде всего в книге „Возникновение и развитие органической химии", закономерную смену теорий по мере роста эмпирических знаний и по мере роста самих теоретических представлений в химии. При этом, и это самое замечательное, он рассматривает смену одних теорий другими как развитие по законам диалектики.

Именно потому, что Шорлеммер понимал необходимость диалектической смены одной теории другой, он был противником метафизического раздувания и односторонней защиты

[1] Маркс и Энгельс, Письма под ред. Адоратского, изд. 1922 г., стр. 314.

какой-либо одной теории. Он понимал, что ни одна теория не есть неизменный догмат, а должна в конце концов уступить место другой, более развитой и учитывающей то, что первая упускала из виду. Именно поэтому он даже в отношении современных ему теорий писал: „Мы не должны забывать, что наша современная теория не является догматом, но непрерывно изменяется согласно законам диалектики“ [1].

Шорлеммер однако не только говорил о диалектической смене одних теорий другими, он дал рассмотрение смены теорий органической химии с точки зрения диалектики. Действительно, возьмем пример трактовки им смены теории радикалов теорией типов, данной им в его книге „Возникновение и развитие органической химии“.

Шорлеммер прежде всего вскрывает то положительное, что давала теория типов по сравнению с теорией радикалов. Прогресс в переходе от „бинарных“ формул Берцелиуса к „унитарным“ теории типов заключался по нему в том, что от аналитических представлений о составе органических соединений из отдельных частей (радикалов) теперь перешли к рассмотрению этих соединений с точки зрения целостности. „Применение эмпирических или *унитарных* формул, как они были названы в противоположность *бинарным* или дуалистическим формулам Берцелиуса, явилось, — пишет Шорлеммер, — продвижением вперед, так как теперь всякое соединение, содержащее более двух элементов, представлялось химически целым, а не считалось составленным из различных частей, каждая из которых представляла замкнутую группу атомов. Теперь легко можно было бы обнаруживать общие черты сходных соединений и сравнивать между собою факты, вместо того, чтобы рассматривать их через обманчивые очки унаследованных гипотез“ [2].

И в то же время Шорлеммер отмечает односторонность теории типов, противоположную односторонности теории радикалов. В то время как последняя рассматривала радикалы как неизменные составные части органических соединений, из которых и образуются эти соединения, теория типов вообще

---

[1] Настоящее издание, стр. 164.

[2] Настоящее издание, стр. 97.

не придавала никакого значения внутреннему расположению атомов в молекуле органического соединения, сосредоточивая исключительное внимание лишь на целостном типе этого соединения.

Рассмотрев обе эти теории и их развитие, Шорлеммер отмечает, что в дальнейшем развитии на более высокой основе учение о радикалах было снова восстановлено. Взяв пример объяснения Берцелиусом строения уксусной кислоты и указав на провал в дальнейшем этого объяснения, Шорлеммер добавляет: „Мы пишем теперь CH_3CO_2H, т. е. рассматриваем ее как соединение метила с карбоксильной группой или с половиной молекулы щавелевой кислоты. Указанный пример показывает, что развитие химии происходит по закону диалектики“ [1]

Шорлеммер был глубоко прав, давая такую трактовку истории развития теорий органической химии. Действительно, каждая из теорий химии более или менее правильно схватывает какую-либо одну, реально существующую и диалектически связанную с другими, сторону процесса. Переход от одной теории к другой есть лишь переход от теоретического объяснения одного момента изучаемого процесса к объяснению другого, а общий ход развития науки вскрывает диалектику соответствующего процесса и не может не быть сам диалектическим.

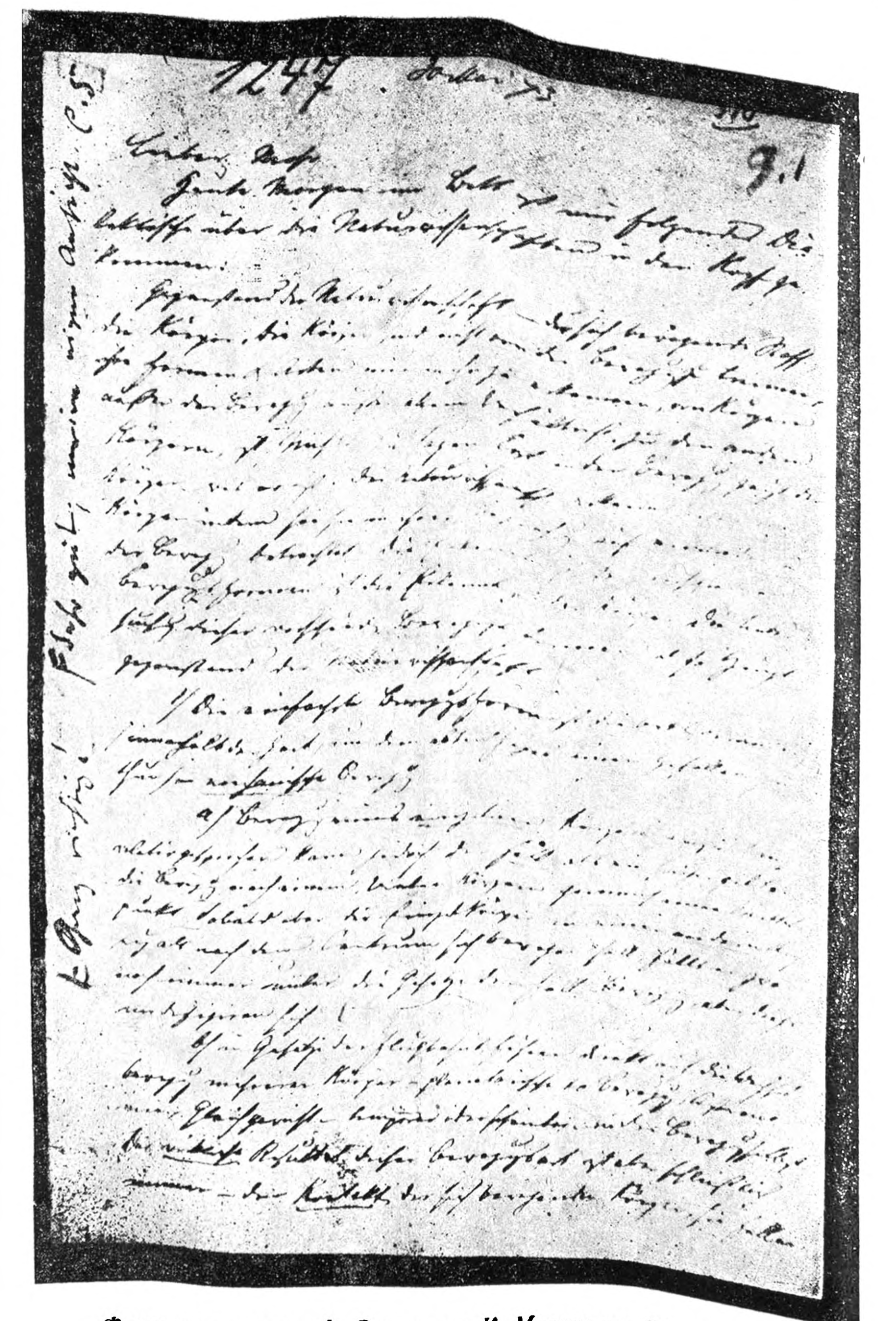
Шорлеммер рассматривал однако диалектически не только развитие и взаимную смену химических теорий, но и самый предмет химии и естествознания вообще.

То что при этом Шорлеммер находился под самым непосредственным влиянием Маркса и Энгельса, видно из истории с письмом Энгельса к Марксу от 30 мая 1873 г. В этом письме Энгельс сообщает Марксу „диалектическое построение по поводу естественных наук“, к которому он пришел.

Он пишет: „Предмет естествознания — движущееся вещество, тела. Тела не отделимы от движения: их формы и виды можно познавать только в движении; о телах вне движения,

---

[1] Настоящее издание, стр. 87.



Факсимиле письма Ф. Энгельса к К. Марксу от 30 мая 1873 г. с пометками К. Шорлеммера.

без всякого отношения к другим телам, нельзя ничего сказать. Только в движении тело показывает, что оно есть. Поэтому естествознание познает тела, только рассматривая их в отношении друг к другу, в движении. Познание различных форм движения есть познание тел. Исследование этих различных форм движения есть поэтому главный предмет естествознания".

На этом письме сохранились заметки Шорлеммера, у которого тогда был Маркс. Последний давал Шорлеммеру прочесть письмо Энгельса. После приведенного отрывка из письма Энгельса Шорлеммер сделал замечание: „Совершенно верно. Я сам так думаю. К. Ш" [1].

Далее Энгельс пишет в письме: „Движения *отдельного* тела не существует; однако, говоря относительно, *падение* можно рассматривать, как таковое движение к одному, общему для многих тел, центральному пункту. Но как только отдельное тело должно двигаться в другом направлении, чем к центру, оно, правда, подпадает под законы *падения*, но последние видоизменяются".

И опять-таки мы имеем здесь приписку Шорлеммера: „Совершенно верно" [2].

Такие же замечания Шорлеммера имеются и по пункту третьему письма Энгельса (о химии) и по пункту четвертому (об организме).

Это письмо лишь один из наглядных примеров того постоянного воздействия Маркса и Энгельса, которое Шорлеммер испытывал на себе. Поэтому нет ничего удивительного, что ряд формулировок Шорлеммера почти совпадает с тем, что мы находим у основоположников марксизма.

Так, в другом отрывке, в котором Энгельс касается вопроса о предмете естествознания, о предмете физики и химии, мы читаем: „Называя физику механикой молекул, химию — физикой атомов и, далее, биологию — химией белков, я желаю этим выразить переход одной из этих наук в другую и, зна-

---

[1] Маркс и Энгельс, Собр. соч., т. XXIV, стр. 412—413, Маркс и Энгельс, Письма под ред. Адоратского, изд. 1922 г., стр. 229.

[2] Там же.

чит, связь, непрерывность, а также различие, разрыв между обеими областями“ [1].

Перед этим Энгельс приводит слова Кекуле: „Если положить в основу это представление о сущности материи, то химию можно будет определить, как *науку об атомах,* а физику как *науку о молекулах*; в таком случае является мысль выделить ту часть современной физики, которая занимается *массами,* в особую дисциплину, оставив для нее название механики“. К этим словам Кекуле Энгельс от себя прибавляет: „Эта концепция отличается, как видим, от той, которая дана в тексте и в предыдущем примечании, только своей несколько меньшей определенностью“ [2].

А вот что читаем у Шорлеммера в его книге „Возникновение и развитие органической химии“ в связи с его определением отношения между развитием механики и физики и развитием химии. „Химия как наука об атомах, — пишет он, — является отраслью физики, науки о молекулах, а последняя в свою очередь зиждется на механике — науке о массах. Следовательно физика и механика должны были хотя бы в зачаточной степени развиться несколько ранее химии, чтобы сделать возможным ее возникновение“ [3].

Из приведенных здесь отрывков и из приведенной в начале этой главы оценки Шорлеммером древне-греческих диалектиков мы можем сделать заключение, что Шорлеммер, как и Энгельс, рассматривал в качестве предмета естествознания материю и ее движение, взятые в их неразрывном единстве. Отдельные формы движения материи составляют при этом предмет отдельных естественно-научных дисциплин, между которыми существуют диалектические переходы.

Диалектико-материалистическое понимание явлений природы Шорлеммер применял прежде всего к своей специальной области — области органической химии. Для него органические вещества не мертвые, разорванные между собой образования, а ступени одного или многих закономерных рядов, между

[1] Маркс и Энгельс, Собр. соч., т. XIV, стр. 349.
[2] Маркс и Энгельс, Собр. соч., т. XIV, стр. 348.
[3] Настоящее издание, стр. 46.

которыми в целом, а также между отдельными членами, составляющими эти ряды, существуют диалектические переходы.

Так, рассматривая в книге „Возникновение и развитие органической химии" гомологический ряд метана, Шорлеммер характеризует диалектический переход от одного члена ряда к другому словами Энгельса, взятыми из „Анти-Дюринга", на который Шорлеммер и делает сноску. Он пишет: „Каждый новый член образуется прибавлением CH_2 к молекуле предыдущего члена и это количественное изменение молекулы образует каждый раз качественно отличное тело" [1].

Вскрывая диалектические переходы между различными видами органических веществ, Шорлеммер включил в эту цепь переходов и живое вещество.

Первым шагом в направлении материалистического решения проблемы живого вещества являлся синтез мочевины, произведенный Велером в 1828 г. Однако то, что этот синтез долго оставался единичным и то, что сама мочевина как продукт распада органического вещества может рассматриваться в качестве вещества, промежуточного между живым и неорганическим миром, служило некоторое время оружием в руках защитников антинаучного представления о наличии „жизненной силы".

Но успехи органической химии разбили вдребезги утверждения защитников жизненной силы и дали окончательную победу материалистическому воззрению на живое вещество. „С тех пор, — писал Шорлеммер, — вера в жизненную силу давно исчезла; в настоящее время мы знаем, что одни и те же химические законы управляют как живой, так и мертвой природой. Коль скоро состав соединения, образующегося в органическом мире, становится нам известным, мы в состоянии приготовить его искусственным путем в лаборатории" [2].

Шорлеммер показывает, как рост синтетической химии и числа искусственно синтезированных веществ приводили к убеждению в возможности синтеза и самых сложных органических веществ — белковых веществ. При этом он подчеркивает,

---

[1] Настоящее издание, стр. 170.

[2] Настоящее издание, стр. 64.

что вера в науку и убеждение в ее неограниченных возможностях была присуща уже первым творцам синтетической органической химии.

Шорлеммер приводит в качестве иллюстрации один из выводов, который сделали из своего исследования мочевой кислоты Вёлер и Либих. „Философия химии, — писали они, — выведет из этой работы заключение, что получение всех органических веществ в наших лабораториях, поскольку эти вещества не являются более принадлежностью какого-нибудь организма, должно рассматриваться не только как вероятное событие, но как достоверное. Правда, мы пока еще не знаем методов, при помощи которых этот результат будет достигнут, так как нам неизвестны те элементарные принципы, из которых эти методы развиваются, но мы их современем узнаем“ [1].

Рассматривая также вопрос о синтезе сложнейших органических соединений в дальнейшем его развитии, Шорлеммер приводит слова Кекуле: „Гипотеза о химической валентности приводит нас к допущению, что сравнительно большое число отдельных молекул может при помощи многовалентных атомов соединяться в *сеткообразные* или, если так можно выразиться, в *губкообразные комочки*, образуя таким образом молекулярные группы, которые сопротивляются диффузии и которые, согласно Грахаму, называются коллоидами. Эта же гипотеза приводит нас, кроме того, к взгляду, уже высказанному нашим выдающимся коллегой Пфлюгером, а именно, что подобные скопления молекул могут еще более увеличиваться и таким образом создавать *формообразующие элементы* живых организмов. Относительно этих *масс-молекул* мы можем далее допустить, что благодаря непрерывному изменению положения многовалентных атомов в них происходят непрерывные изменения связанных между собою отдельных молекул, так что целое — разумеется, с образованием электричества — представляет собою своего рода живое состояние, в частности благодаря подобным перемещениям в соединение могут быть

---

[1] Настоящее издание, стр. 282.

втянуты соседние молекулы, а вновь образовавшиеся молекулы выброшены из него“ [1].

К этим словам Кекуле Шорлеммер прибавляет от себя: „Высказанная здесь мысль, повидимому, равносильна утверждению, что если бы химикам удалось получить белковые тела искусственно, то эти тела находились бы в состоянии живой протоплазмы, быть может, в виде тех бесструктурных субстанций, которым Геккель дал название *монер*. Все попытки, предпринятые с целью получения живого вещества, до сих пор были неудачны. Загадка жизни может быть решена только синтезом белковых соединений“.

Вот в основном взгляды Шорлеммера как диалектика, развитые им в его книге „Возникновение и развитие органической химии“.

Шорлеммер пришел к диалектическому материализму под влиянием Маркса и Энгельса. Особенное влияние оказало несомненно опубликование „Анти-Дюринга“ Энгельса. В правильности диалектического материализма Шорлеммер убедился на фактах и на истории своей науки. Под влиянием этого убеждения он последние десять лет своей жизни особенно много работал над историей химии и над теоретической обработкой результатов физико-химических дисциплин.

Но эта работа была прервана, можно сказать, в самом ее разгаре. То, что мы имеем в книге „Возникновение и развитие органической химии“ есть лишь начало того процесса перестройки мировоззрения Шорлеммера, который пошел бы значительно дальше, если бы не болезнь Шорлеммера. Эта болезнь, а в дальнейшем преждевременная его смерть прервали его развитие, как химика-диалектика.

Но и то, что сделано Шорлеммером, является большой его исторической заслугой. Шорлеммер — первый диалектик-химик и вообще первый диалектик-естествоиспытатель, последователь Маркса и Энгельса. Им под руководством Маркса и Энгельса было начато то движение, которое лишь в наше

[1] Настоящее издание, стр. 283.

время на основе теоретических работ Ленина и Сталина приобрело такой мощный и невиданный размах, охватив тысячи подрастающих и старых ученых как внутри СССР, так и за его пределами.

IV

ШОРЛЕММЕР-КОММУНИСТ

Характеризуя политические воззрения К. Шорлеммера в период, когда он познакомился с основоположниками марксизма, Энгельс пишет в некрологе: „Тогда он был уже законченным коммунистом, которому оставалось изучить с нашей помощью экономическое обоснование давно усвоенных убеждений“ [1].

Одним из решающих моментов, помимо общей политической обстановки, повлиявшим на возникновение стихийных коммунистических убеждений у Шорлеммера, были обстоятельства его личной жизни. Сын ремесленника-столяра Шорлеммер с ранних лет своей жизни увидел и испытал нужду и эксплоатацию капиталиста. Необходимость прокормить и воспитать девятерых детей заставляла отца Шорлеммера гнуть свою спину перед заказчиками.

Скоро Карл Шорлеммер испытал эксплоатацию и на своей собственной спине. Положение в качестве аптекарского ученика, а в дальнейшем в качестве аптекарского помощника было тяжелым, так как мелкий хозяйчик, как правило, сильнее эксплоатирует свою наемную рабочую силу, чем какой-либо другой предприниматель.

Немногим лучше стало положение Шорлеммера, когда он сделался частным ассистентом сначала, как пишет Энгельс, „у частного химика Августа Смита, затем у Роско, который незадолго до этого был назначен профессором вновь основанного Оуэнского колледжа“ [2].

Каково было при этом положение Шорлеммера, можно себе представить на основе той практики, которая и сейчас суще-

---

[1] Энгельс, Диалектика природы, изд. 3-е, стр. 278 (1930).
[2] Там же, стр. 277.

ствует в предпринимательских и научных лабораториях капиталистических стран. Лаборант, которого нанимает капиталист-предприниматель, фактически теряет всякое право на свою научную продукцию. Но и в научно-исследовательском учреждении лаборант не может плоды своей работы объявить своими. Имя лаборанта, участвующего в научно-исследовательской работе того или иного ученого, никогда не публикуется. Иногда же, как это было с Фарадеем, лаборанту приходится исполнять и обязанности лакея.

Каковы были личные обстоятельства Шорлеммера в его взаимоотношении к патронам в первый период его лаборантской деятельности, а также и позже, частично освещено отдельными замечаниями, которые мы находим в письмах Энгельса. Так, в письме к Бернштейну от 27 февраля 1883 г. он пишет: „Когда я с ним познакомился 20 лет тому назад, он был уже коммунистом. В то время он был бедным частным ассистентом у английских профессоров. Теперь он — член королевского общества (здешней Академии наук) и самый крупный авторитет в мире по своей специальности — химии простейших углеводородов (парафины и их производные). Его большой курс химии, изданный им вместе с Роско, но написанный почти исключительно им одним (это известно всем химикам), считается лучшим в Англии и Германии. И такое положение он завоевал себе за границей, в борьбе с людьми, которые эксплоатировали его до последней возможности, — завоевал исключительно благодаря действительно научным трудам“ [1].

Насколько бесправным и зависимым было в те времена положение начинающих научных работников и насколько Шорлеммер в отношении к этим начинающим научным работникам был чужд традиции буржуазных научных учреждений, показывает пример, приводимый одним из биографов Шорлеммера — Шпигелем. Шпигель с удивлением отмечает: „В оценке чужих заслуг он часто шел слишком далеко. Автору настоящих строк известен следующий случай: Шорлеммер выписал в Манчестер одного немецкого студента для производства некоторых

---

[1] Маркс и Энгельс, Собр. соч., т. XXVII, стр. 286.

работ, оплатил ему поездку и жизнь в Манчестере и все-таки опубликовал работу молодого химика под его собственным именем“ [1].

Работая в области органической химии, имеющей непосредственное отношение к решению вопросов производства (производство каменноугольной смолы, красок и пр.), Шорлеммер не работал и сознательно не хотел работать в капиталистическом предприятии. Это происходило потому, что он не только знал эксплоататорскую природу капиталистического предпринимателя, но и ненавидел систему капиталистического рабства, в которую он попал бы и сам. Для освещения этой стороны биографии Шорлеммера важно одно место из его биографии, написанное Шпигелем. В ней сообщается, что Шорлеммер всегда с неопреодолимым отвращением относился к работе на капиталистическом предприятии и при разговоре о такой работе вспоминал об ответе, данном ему одним немецким промышленником: „У нас лошадь должна поработать, чтобы получить овес“. Это отношение капиталиста к ученому, как к рабочему скоту, запомнилось Шорлеммеру на всю жизнь.

Все эти моменты и то влияние, которое оказала на подраставшего Шорлеммера революция 1848 г., объясняют нам происхождение его стихийных коммунистических убеждений. Познакомившись с Марксом и Энгельсом, Шорлеммер под их руководством изучил теорию научного коммунизма. „Затем,— пишет Энгельс, — познакомившись через нас с успехами рабочего движения в различных странах, он постоянно следил за ним с большим интересом, и особенно за движением в Германии с того времени, как оно перешагнуло первые ступени чистого лассальянства“ [2].

В дальнейшем Карл Шорлеммер, как и его брат Людвиг, сделался членом германской социал-демократической партии.

Основным жизненным поприщем Шорлеммера была наука. Он никогда не был профессионалом-революционером. Это однако не значит, что он был пассивным членом германской

---

[1] Spiegel, Berichte der deutsch. chemisch. Gesellschaft, XXV, 1107, 1123.

[2] Энгельс, Диалектика природы, изд. 3-е, стр. 278 (1930).

социал-демократической партии. Помимо того, что он аккуратно платил членские взносы, что для того времени не является чем-то само собой разумеющимся, каким оно является например в ВКП(б), все данные говорят, что он был активным деятелем рабочего движения и играл немаловажную роль в отношениях Маркса и Энгельса между собой и с внешним миром.

Так, из письма Энгельса к Марксу от 21 марта 1870 г. известно, что одно время адрес Шорлеммера служил им для переписки в целях конспирации [1].

Шорлеммер выполнял также некоторые поручения по связи с теми или иными политическими деятелями рабочего движения. Так, из писем Энгельса К. Либкнехту от 21 августа 1883 г. и Бебелю от 30 августа того же года известно, что Шорлеммер служил связью между Энгельсом и Бебелем. Очевидно, что Шорлеммеру приходилось выполнять эту роль и в ряде других случаев, когда он бывал в Германии, тем более, что Шорлеммер был знаком со многими видными представителями германской социал-демократии и европейских социалистических партий.

Из тех же писем Энгельса известно, что Шорлеммер вносил определенные суммы в избирательный фонд германской социал-демократической партии, был постоянным подписчиком партийной прессы, оказывал материальную помощь нуждавшимся товарищам по партии.

Особенностью Шорлеммера было то, что это был скромнейший человек и всякую работу он выполнял без шума, не подчеркивая своей роли. Нельзя также не отметить и того, что Шорлеммер целиком и полностью следовал Марксу и Энгельсу и никогда не был причастен к оппортунистическим ошибкам многих деятелей германской социал-демократии и других социалистических партий.

К сожалению, политическая сторона биографии Шорлеммера до настоящего времени почти никак не освещена и из „оживленной переписки“ Маркса и Энгельса с Шорлеммером после переезда Энгельса в Лондон или не сохранилось ничего,

---

[1] Маркс и Энгельс, Собр. соч., т. XXIV, стр. 308.

или эта переписка до сих пор лежит под спудом у потомков „душеприказчиков“, родственников или учеников Шорлеммера.

Но как бы то ни было с действительным масштабом политической работы Шорлеммера, нужно отметить ту высокую оценку политического значения Шорлеммера, которая дана Энгельсом. В связи с „гнусностью“, которую допустил по отношению к Шорлеммеру Фирекк, Энгельс в письме к Бернштейну, желая подчеркнуть значение Шорлеммера и недопустимость поведения Фирекка, писал: „А ведь Шорлеммер, после Маркса, бесспорно самый известный человек во всей европейской социалистической партии“ [1].

Шорлеммер не скрывал своих политических убеждений и в среде своих коллег по специальности. Энгельс в письме к Бернштейну от 27 февраля 1883 г. писал о Шорлеммере: „Он нигде не стесняется выступать как социалист, читает вслух за столом, где обедают доценты, остроты из „Sozialdemokrat“ и т. д. [2].

Чтобы оценить это поведение Шорлеммера в среде специалистов, нужно представить себе ту атмосферу затхлости, всяких предрассудков образованных классов, которым подвержены буржуазные ученые, и ту политическую враждебность движению рабочего класса, которые свойственны для этой среды. Сам Шорлеммер был чужд всех этих предрассудков. „Это действительно один из лучших людей, каких я когда-либо знал, — писал Энгельс, — у него такая полная свобода от предрассудков, что она кажется почти врожденною, но на самом же деле она является результатом длительного размышления. При этом удивительная скромность“ [3].

Шорлеммер был, прежде всего, ученым-химиком. Поэтому многие, знавшие его как ученого, не видели за фигурой ученого фигуры коммуниста. В действительности же он был ученым и коммунистом одновременно. Поэтому неслучайно, что политическая полиция интересовалась Шорлеммером лишь как коммунистом. За ним была слежка и в 1884 г. у его

---

[1] Маркс и Энгельс, Собр. соч., т. XXVII, стр. 286.

[2] Там же.

[3] Там же, т. XXIV, стр. 57.

Manch. 25. I. 1883

THE OWENS COLLEGE.

MANCHESTER.

Факсимиле письма К. Шорлеммера к К. Марксу от 25 января 1883 г.

Манчестер, 25 января 1883 г.

Стеариновую кислоту смешивают в одну кучу
С пальмитиновой кислотой,
Так как вопреки справедливости
Облагают налогом сало в качестве пальмитина.

Даже слепой увидит ночью,
Что нас нельзя смешивать.
Я с гордостью заявляю, что я —
$C_{18}H_{36}O_2$!

И сколько бы ты ни потратил прилежания,
Чтобы соединить элементы,
$C_{18}H_{33}O_2$ —
Вся твоя сила!

Да сжалится над тобой господь —
Какое мне дело до твоего горя или твоего благополучия —
Я счастливо отдаюсь в объятия
Трехатомного алкоголя.

В любовном экстазе
Обнимает его глицерин,
И тогда они оба превратились в сало
И жирный тристеарин.

Но к зарождающемуся счастью
Уже подкрадывается горечь несчастья!
Пальмитин коварно гонит
Температуру вверх.

Молодое сало обречено на погибель,
Жара разложила его.
Его потомками являются светильный газ
И вонючий акролеин.

Но все же сало облагают налогом!
И далее как пальмитин — без разбора
Ведь каким бы образом оно ни расщеплялось,
Таможенному тарифу все равно.

Рейхстаг, 13, января 1882 г.

Предложение Бюхтемана: при обложении не приравнивать денатурированное сало к пальмитину.

Предложение Ленцмана: сало и пальмитин, предназначенные для производства стеарина, пропускать без пошлины.

Для Маркса, чтобы освежить его органический гений.

Оуэнский колледж
Манчестер

Перевод письма К. Шорлеммера к К. Марксу от 25 января 1883 г.

родственников и у него самого во время его пребывания в Германии был произведен обыск. Для профессора с более чем европейским именем и эта сравнительно незначительная репрессия была большим событием и произвела немалый шум.

Вот те далеко неполные данные, которые имеются о Шорлеммере и которые характеризуют его как коммуниста.

Шорлеммер был живой человек, а не засушенная кабинетная мумия. Его отношения к Марксу и Энгельсу были отношениями единомышленника и близкого друга. Он разделял не только их политические взгляды, научные интересы, но по-человечески разделял все их радости и горести.

Когда Маркс заболел и приближался уже к неизбежному концу, Шорлеммер в начале 1883 г. шлет ему письмо-шутку, где химия и вопрос о налогах на некоторые продукты химической промышленности изложены были в стихах и должны были служить средством, чтобы развеселить Маркса и, как писал сам Шорлеммер, „освежить органический гений“ Маркса.

Когда Шорлеммер заболел и окончательно слег, сам Энгельс проявил по отношению к нему поистине отеческую заботу и сделал все, чтобы пособить ему. Однако неизлечимая болезнь унесла преждевременно Шорлеммера в могилу.

Таков образ Шорлеммера-ученого и коммуниста, крупного экспериментатора и теоретика в области органической химии и первого химика—сознательного сторонника диалектического материализма.

Маркс и Энгельс ценили Шорлеммера и как ученого и как коммуниста. Придавая огромное значение развитию знаний о природе, Маркс и Энгельс радовались каждому научному успеху Шорлеммера и следили за его работами, читали его книги [1].

В то же время для основоположников марксизма Шорлеммер являлся наглядным воплощением доказанного ими положения,

---

[1] Маркс и Энгельс, Собр. соч., т. XXIII, стр. 475, 476, 479, 485; т. XXIV, стр. 36, 56—57, 72, 177—178.

что единственно правильной теорией естествознания может быть лишь диалектический материализм.

Когда за гробом Шорлеммера шли почти все профессора и студенты Оуэнского колледжа, то Энгельс придавал очень большое значение этому признанию научных заслуг Шорлеммера.

Итак, Шорлеммер был первым коммунистом-естественником, ученым и в то же время диалектическим материалистом. Он пробил брешь в монополии буржуазии на науку на участке химии и водрузил красное знамя коммунизма в области, первые шаги по завоеванию которой были сделаны Марксом и Энгельсом, а массовая работа по овладению которой стала возможной лишь после завоевания власти пролетариатом в СССР.

В настоящее время тысячи ученых СССР примыкают под знамя диалектического материализма. Теоретическая работа по химии также все более пронизывается учением диалектического материализма.

И в странах капитала все более растет влияние диалектического материализма среди естественников. Учение Маркса, Энгельса, Ленина и Сталина распространяет свое влияние и на круги ученых.

И несомненно недалек тот день, когда и на родине Шорлеммера — в Германии — и в стране, где он развернул свою научную деятельность, — в Англии — успехи коммунистического движения приведут к окончательной победе пролетариата. Тем самым будет создана окончательная победа того научного мировоззрения, одним из первых борцов которого был Карл Шорлеммер.

А. А. Максимов

ВОЗНИКНОВЕНИЕ И РАЗВИТИЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

I

Химические знания древних. Происхождение слова „химия“. Алхимия. Ятрохимия. Первые попытки классификации. Различие между неорганическими и органическими телами; Лемери. Период флогистонной химии; Бехер, Сталь, Шееле. Начало количественной химии; Лавуазье, Берцелиус, Гмелин. Этеринная теория.

Органическая химия как наука развилась почти целиком в XIX столетии; однако несомненно, что многие факты, имеющие значение для химии вообще, были впервые обнаружены на органических телах.

Единственной кислотой, известной древним, был уксус, или разведенная уксусная кислота; вот почему название этого вещества и понятие кислотности выражались близко родственными словами (ὄξος, acetus, уксус; ὀξύς, acidus, кислота). Действием уксуса на щелочи были впервые получены искусственные соли. Первым реактивом, о котором встречается упоминание, был настой чернильных орешков, которым пропитывали бумагу, чтобы, как говорит Плиний, удостовериться в наличии железного купороса (atramentum sutorium) в яри-медянке. В случае указанной подделки бумага чернела, когда на нее помещали испытуемое вещество: „Deprehenditur et papyro, galla prius macerato; nigrescit enim statim aerugine illita“ (обнаруживается и бумагою, ранее смоченной чернильным орешком; ведь она сейчас же чернеет, покрытая ярью-медянкою). Сок чернильных орешков и граната применялся также для обнаружения особого рода квасцов (alumen), употреблявшихся для чернения шерсти и представлявших собою либо природный железный купорос, либо минерал, в котором последний содержался.

Древние знали также примитивный способ перегонки и применяли его для получения скипидара. Галлы и германцы

постигли искусство варки мыла и ввели в Риме способ, тщательное изучение которого в наши дни пролило немало света на одну из важнейших глав органической химии.

Уже доисторическим народам было известно брожение виноградного сока; в Египте, Галлии и Германии умели варить пиво, а в северных странах из меда приготовляли особый напиток.

В Индии, Финикии и Египте было весьма развито искусство крашения при помощи органических веществ. Кроме того, древние были знакомы со множеством таких органических тел, как масла, жиры, сахар, крахмал, камедь, смолы, индиго и т. п., равно как и с большим числом неорганических веществ. Однако химии как науки древние не знали, так как известных в то время фактов не было достаточно для того, чтобы делать обобщения. Укоренился взгляд, что древние философы в своем стремлении способствовать научному знанию следовали предательской тропинкой спекуляции вместо надежного пути наблюдения и эксперимента. Этот взгляд, разделявшийся некоторое время и автором, не может, однако, считаться истинным, так как мы находим и среди древних много проницательных наблюдателей *.

Достаточно заглянуть в произведения Страбона и ознакомиться с тем, что говорил Посидоний о приливах и отливах, или прочесть Гераклита, чтобы найти у них доказательства более ясного понимания неотделимой связи между материей и движением, чем это выражено у многих современных физиков.

Новая наука не рождается вся сразу, не появляется вполне вооруженной подобно Минерве из головы Юпитера, или во всей своей красоте подобно Венере из пены морской. Химия как наука об атомах является отраслью физики — науки о молекулах, а последняя в свою очередь зиждется на механике — науке о массах. Следовательно физика и механика должны были, хотя бы в зачаточной степени, развиться несколько раньше химии, чтобы сделать возможным ее возникновение.

* См. примечания в конце книги.

Как наука химия (scientia chimiae) впервые упоминается у Юлия Матерния Фирмика, написавшего в первой половине IV в. нашей эры книгу по астрологии под названием Mathesis [1], основанную на старых египетских авторах и известную лишь в отрывках. Фирмик ничего не говорит о предмете этой науки; об этом мы узнаем от другого автора, жившего, вероятно, в конце третьего столетия, — Зосимуса из Панополиса. Согласно Георгию Синцеллию, писавшему в IX в, Зосимус утверждает, что χημεία означало искусство делать золото и серебро, и что в подобном же смысле это слово употреблялось и другими греческими авторами [2]. Зосимус говорит, что наставления для делания золота были найдены вырезанными на камне в храмах Гефеста, под которым он имеет в виду египетского бога Пта. Там же существовало производство сплавов золота и серебра и осуществлялось удваивание или утраивание количества золота [3].

Старые иероглифы из храмов Гефеста были впоследствии перенесены демотическими письменами на папирус, а также переведены на греческий язык [4]. Олимпиодор, другой автор Александрийской школы, говорит, что эти наставления находились в библиотеках Птолемея [5].

По свидетельству Диона Антиохийского в 269 г. император Диоклетиан подавил восстание египтян и, чтобы лишить их последних средств к существованию, приказал сжечь их книги по химии золота и серебра [6]. Отрывки из них однако сохранились в произведениях Плиния и Витрувия (Бертело), но главным образом в папирусе X, принадлежащем к коллекции древностей Лейденского университета. Этот папирус был переведен Лиманом на латинский язык [7], а с последнего Бертело сделал уже французский перевод [8]. Этот важный

---

[1] Kopp, Beiträge Gesch. Chem., 43.
[2] Kopp, Beiträge Gesch. Chem., 9.
[3] Collection des anciens Alchimistes Grecs par Berthelot et Ruelle, 206.
[4] Berthelot, Introd. étude de la chimie, 200.
[5] Collection des anciens Alchimistes Grecs par Berthelot et Ruelle, 95.
[6] Kopp, loc. cit, 57, 83.
[7] Papyri Graeci musei antiquarii publici Lugduni Batavi II (1885).
[8] Berthelot, Introd., 19.

документ, представляющий собою древнейший манускрипт по химии, состоит из 101 наставления, трактующих главным образом об обработке металлов, их очистке, приготовлении сплавов, имитировании благородных металлов и их подделке, причем последняя допускалась вполне открыто. В нем описывается, как при помощи мышьяка или ртути придать серебру белый цвет, а посредством галмея или каламина окрасить медь в желтый цвет или сообщить ей цвет золота. Подобные имитации могли применяться для удваивания веса данного количества золота и серебра.

Из этих фактов сложилось убеждение, впервые встречаемое нами в произведениях греческих алхимиков Александрийской школы, что не только цвет, но и другие свойства простого металла могут быть изменены так, что он превратится в настоящее золото или серебро. Так как подобные имитации впервые практиковались в Египте и так как, по Плутарху, эта страна ранее называлась Chemia, что с тех пор подкрепилось иероглифами (согласно им старое название Египта было Chemi), то кажется наиболее вероятным, что scientia chemiae означало на первых порах *египетская наука* [1].

Однако древние греческие алхимики употребляли это название в другом смысле. Так Олимпиодор говорит не только о тайном искусстве химии (τὴν κεκρυμμένην τέχνην τῆς χυμείας), но и о химической книге (βίβλον χημευτικὴν), а Дион Антиохийский, как уже было сказано, упоминает о книгах по химии золота и серебра. Суидас, написавший около 1000 года словарь, определяет химию как приготовление золота и серебра (χημεῖα ἡ τοῦ ἀργύρου καὶ χρυσοῦ κατασκευή). Из этого вытекает, что Chemia не означает больше названия страны, но указанные авторы ничего не говорят нам о том, в каком же смысле это слово тогда употребляли. Указания на этот счет мы находим в произведениях арабов, которые взяли в свои руки наследство александрийских алхимиков и превратили слово Chemia в Al-kîmiyâ. В последнее время Гильдемейстер показал, что арабы на первых порах употребляли это слово не в смысле отвле-

[1] Kopp, loc. cit., 60; Pott, Ztschr. deutsch. morgenländ. Ges. 30, 6; Berthelot, Origine Alchim., 27.

ченного понятия, но как название вещества или среды, посредством которых осуществлялось превращение металлов, т. е. как название философского камня, или точнее, название полученного из него препарата [1].

Мы можем с уверенностью допустить, что и греческие алхимики употребляли слово Chemia в том же значении: название страны превратилось в название вещества; эта перемена не должна казаться нам необычной, если вспомнить, что существует ряд слов, одновременно означающих название страны и вещества, например магнезия.

Но теперь возникает вопрос: что же представлял собою этот препарат из философского камня? Слово Chemi означало не только Египет, но и *черный* или *чернота глаза*, и мы находим, что пока существовала вера в алхимию, первая стадия в процессе превращения металлов называлась *почернением* (melanosis). Было установлено, что греческие алхимики в своих работах применяли замечательный препарат, названный ими ὕδωρ θεῖον, что вообще переводится *божественная вода*, но означает также и *сернистая вода*. Долгое время не представлялось возможным установить, что́ подразумевалось под указанным термином, пока в лейденском папирусе не было найдено описание простого способа приготовления этого вещества [2].

Впоследствии Бертело нашел еще более простое описание этого способа в произведениях Зосимуса, согласно которому „сернистую воду“ приготовляли кипячением смеси серы и негашеной извести с содой. При этом должны были получать раствор, содержащий полисульфиды кальция [3]. Легко понять, как сильно возбуждала воображение алхимиков жидкость, окрашивавшаяся металлами или их соединениями во всевозможные цвета, а под действием уксуса осаждавшая тонко измельченную серу и одновременно выделявшая сероводород.

Зосимус говорит также о перегонке „божественной воды“ и указывает, что при этом все соединения приборов должны быть хорошо закрыты, чтобы не дать возможности уходить

[1] Ztschr. deutsch. morgenländ. Ges., 30, 534.
[2] Berthelot, Introd., 46.
[3] Coll., 202.

запаху, так как, к сожалению, вся сила заключается в запахе! [1] Препарат, по совету Зосимуса, нужно хранить в хорошо закрытых сосудах; божественным же (λοιπὸν θεῖον καλεῖται τὸ ὕδωρ τοῦ θείου) называли его потому, что его пар поднимался кверху [2]. Когда Зосимус цитирует из прорицаний Аполлона [3]:

„Чернейший, чистейший, влажный пар", то он, несомненно, имеет в виду сероводород, под действием которого происходило почернение; а когда Олимпиодор говорит о τέχνη τῆς χημείας, он, по всей вероятности, подразумевает под этим препарат агента, вызывавшего почернение.

Гильдемейстер * показал, что слово Kîmiyâ является синонимом со словом iksîr, также означавшим превращающую среду. Алхимией как дисциплиной называли приготовление kîmiyâ, или iksîr, или, короче, науку о Kîmiyâ, т. е. о веществе, посредством которого золото и серебро искусственно приводились к их совершенной сущности. Qâmûs, или арабский словарь, приписывает термину то же значение; он объясняет слово aliksîr словом alkîmiyâ, а слово alkîmiyâ — словом aliksîr, причем эти термины обозначают некоторую среду, которая применялась для того, чтобы перевести металл в сферу солнца или луны, т. е. превратить его в золото или серебро.

Если говорят: „Три вещи нельзя получить посредством трех других: юность — румянами, здоровье — лекарствами, богатство — при помощи kîmiyâ", то параллелизм с конкретными предметами показывает, что слово kîmiyâ употребляется здесь также в смысле некоторой вещи. То же самое в другом месте: „Паша Никозия говорил с Кочи больше о цветах, главным образом о kimia — растении, обладающем свойством превращать металлы в золото" [4].

Однако позднейшие арабские писатели пользовались термином alkîmiyâ применительно к названию науки. Переходный период в значении термина виден в употреблении таких выражений, как „книги о kîmiyâ", аналогичных выражениям „книги о звездах" и тому подобным. В то время, как слово alkîmiyâ

[1] Coll., 143.
[2] Ibid., 173.
[3] Ibid., 152.
[4] Geog. Mittheil. Петерманна, 8, 294.

стало обозначать скорее науку, а не предмет, применяемый в науке, слово aliksîr удержали в качестве названия превращающей среды или философского камня. Слово iksîr тождественно с ξήριον — словом, которое у александрийских ученых означало камень; то же самое слово употреблялось и врачами в качестве названия лекарства для присыпки ран (ξήριον, сухой).

Если термины iksîr и kîmiyâ имели первоначально одно и то же значение, или, по крайней мере, обозначали вещи, употреблявшиеся для одной и той же цели, и если первый из них произошел от названия характеристического свойства, то можно предположить подобное же происхождение и второго термина. А так как коррелатом сухого является влажное или жидкость, то поэтому было предположено, что название нашей науки произошло от слова χῦμος, жидкость, что объясняет правописание как слова χυμεία, так и слова более позднего происхождения — алхимия.

Ибн Калдэн (Ibn Khaldûn), выдающийся арабский историк XIV столетия, говорит о камне, который после соответствующей химической обработки давал жидкость или порошок, названные iksîr; будучи прибавлены к расплавленным металлам, они превращали серебро в золото, а медь в серебро. Вопреки своей этимологии, слово iksîr употребляется здесь для обозначения жидкости повидимому потому, что в то время слово kîmiyâ (первоначально применявшееся, как название жидкой превращающей среды) означало уже не вещество, а науку о превращении веществ. Этим объясняется также, почему позже в западных странах слово эликсир стало обозначать жидкость [1].

Пока наша наука существовала лишь как алхимия, само собою разумеется, что изучение неорганических веществ сделало больше успехов, чем изучение веществ органических. Но уже улучшение методов перегонки привело к открытию различных летучих масел и алкоголя, считавшегося одним из веществ, из которых можно приготовить философский камень. В то время были убеждены, что алкоголь является наиболее сильным лекарством, а потому его называли „aqua vitae“ (жиз-

[1] Ztschr. deutsch. morgenländ. Ges. 30, 534.

ненная вода). Раймонд Луллий (Lully), описавший несколько методов приготовления крепкого алкоголя, утверждал, что последний обладает способностью возвращать молодость старикам и является „consolatio ultima corporis humani" (последним утешением человеческого тела)[1]. Луллий знал о сильном действии азотной кислоты на винный спирт, из чего заключили, что ему был известен „сладкий спирт селитры" (этилнитрат). Однако это неверно, так как он в своих опытах позволял летучим продуктам испаряться. Луллий также установил, что посредством сухой перегонки можно из винного камня выделить масло [2].

Вплоть до XVI столетия почти единственным предметом химического исследования было отыскание философского камня. Начиная же с этого времени, химия стала развиваться в двух новых и совершенно различных направлениях, ведущих начало от двух выдающихся людей того времени — Агриколы, отца металлургии, и Парацельса, основателя ятрохимии, или медицинской химии. Оба они способствовали развитию преимущественно неорганической химии. Можно было бы ожидать, что благодаря работам ятрохимиков органическая химия должна была достигнуть значительных успехов. Но этого не было, так как в противоположность школе Галена и Авиценны Парацельс и его последователи употребляли в качестве лекарства главным образом металлические препараты. Некоторые (но немногие) из ятрохимиков пытались выделить из органических тел их активные лекарственные составные части. Идя по этому пути, они открыли много эфирных летучих масел. Так, сухой перегонкой дерева они получили древесный уксус, или acetum lignorum; этим же способом из винного камня была получена неочищенная виннокаменная кислота, или spiritus tartari, а из свинцового сахара — spiritus ardens e saturno, или неочищенный ацетон. Нагреванием янтаря получили кристаллы янтарной кислоты, названной flos или sal succini; подобным же способом из бензойной камеди была извлечена бензойная кислота, или flores benzöin. Кроме того изучалось действие кислот на винный спирт, и таким образом

---

1 Kopp, Gesch. Chem., 2, 180.
2 Ibid, 4, 352.

был открыт эфир, или oleum vitrioli dulce, а также spiritus salis dulcis, или алкогольный раствор хлористого этила.

Новая глава в истории химии начинается с Роберта Бойля (Boyle), который впервые ясно указал на то, что химия должна быть изучаема ради нее самой как ветвь естествознания, вполне независимая от какого бы то ни было применения ее для целей как алхимиков, так и врачей. На нее следует смотреть не как на служанку какого-нибудь искусства или профессии, но как на существенную часть великого учения о природе; только в этом случае она может достигнуть значительных успехов.

Бойль был первым химиком, отчетливо уяснившим себе различие между элементами и соединениями. В своем „Скептическом химике“ (Sceptical Chemist) он, вопреки тому, что предполагали до него, держится того взгляда, что невозможно установить сразу точное число основных составных частей тел. Он констатирует, что сухая перегонка не разлагает вещество на его элементы, как думали тогда, и в подтверждение этого приводит тот факт, что жидкость, полученная при перегонке дерева и названная его летучей, или подвижной составной частью, не есть простое тело, но содержит, помимо древесной кислоты, еще индиферентное вещество, которое может быть выделено перегонкой над жжеными кораллами. Полученный таким образом сырой древесный спирт он назвал adiaphorous spirit (ἀδιάφορος — индиферентный).

Лишь только была уяснена разница между элементами и соединениями, как стало возможно устанавливать состав тел при помощи анализа и синтеза, но на первых порах лишь в случае неорганических веществ. К этому периоду относится также впервые высказанное мнение о резком различии между неорганическими и органическими телами. До этого они классифицировались лишь в соответствии с их физическими свойствами, о чем напоминают нам многие термины, оставшиеся в употреблении до сих пор.

Оливковое и другие жирные масла классифицировались вместе с купоросным маслом и с маслом винного камня (расплывшийся едкий калий); винный спирт относили к той же категории, как и хлорное олово (spiritus fumans Libavii), ам-

миак, или нашатырный спирт (spiritus cornu servi), сернистый аммоний (spiritus fumans Boylei), хлористоводородную, или соляную кислоту (spiritus salis Glauberanus) и азотную кислоту (spiritus nitri fumans Glauberii). Соли хлористоводородной кислоты, имеющие мягкую консистенцию, назывались маслами, а потому коровье масло стояло в одном ряду с хлористым цинком (butyrum zinci), хлористой сурьмой (butyrum antimonii) и хлористым мышьяком (butyrum arsenici). Бесцветные твердые тела, растворимые в воде и имеющие особый вкус, со времен Плиния назывались солями; поэтому к ним причислялся и сахар; окрашенные соли тяжелых металлов считались купоросами.

В 1675 г. Николай Лемери (Nicolas Lemery) опубликовал свой знаменитый „Курс химии", выдержавший при жизни автора тринадцать изданий и вышедший даже в 1756 г., разумеется, в совершенно исправленном виде. Он считался наилучшим учебником химии и был переведен на латинский, английский, немецкий, итальянский и испанский языки.

По Лемери, предметом химии является исследование различных веществ, qui se rencontrent dans une mixte [1]. Под последним термином он подразумевал природные тела вообще. Он делил их на три класса: минеральные тела, растительные и животные. К первому классу принадлежат металлы, минералы, почвы и камни; ко второму Лемери относит растения, древесные смолы, грибы, плоды, семена, соки, цветы, мхи и мед; наконец, к третьему классу он причисляет животных, различные части их тела и их выделения. Классификация Лемери, основанная исключительно на происхождении различных веществ, оказывалась ошибочной, когда он старался быть слишком последовательным. Так например янтарь и продукты его сухой перегонки Лемери описывает в минеральной части своего курса, между тем как винный камень и другие калиевые соли он относит к растительным веществам. К последним он причисляет также и уксусную кислоту, но ее соли и продукты их сухой перегонки отнесены им к первому классу. В части, касающейся животных тел, Лемери говорит лишь

[1] Встречающихся в смеси.

о перегонке змеиных ядов и мочи, о воске и, наконец, о меде, о котором он уже упоминал в части, трактующей о растительных веществах.

Классификация Лемери скоро получила всеобщее признание, и основатели теории флогистона пытались развить и оправдать ее, исходя из чисто химической точки зрения, поскольку эта классификация имела в своей основе лишь происхождение химических веществ. Еще в 1669 г. Бехер (Becher) в своей „Physica subterranea" (подземная физика) утверждал, что элементы, встречающиеся в трех царствах природы, суть одни и те же, но в минеральных телах они находятся в более простых сочетаниях, чем в растительных и животных веществах. В 1702 г. Сталь (Stahl) в своем „Specimen Becherianum" высказал мнение, что в минеральных телах преобладает землистое начало, между тем как растительные и животные тела содержат в себе больше водянистых и горючих начал. Оба эти начала обнаруживаются, когда растительные и животные вещества нагреваются в отсутствии воздуха или подвергаются сухой перегонке, причем образуется вода и остается древесный уголь.

Данное Сталем определение органической химии так же великолепно, как и его определение химии вообще: „Chemia, alias Alchymia et spagirica [1], est ars corpora vel mixta, vel composita, vel aggregata etiam in principia sua resolvendi, aut ex principiis in talia combinandi"[2].

В первых учебниках флогистонной химии соединения, которые мы называем теперь органическими, рассматривались наряду с прочими горючими веществами. Так например сера, различные сорта каменного угля, асфальт, смолы, растительные масла, животные жиры и камфора составляли одну общую группу. Предполагалось, что эти вещества содержат в себе

---

[1] Согласно Прантлю происхождение слова Spagirica основано на платоновском толковании разделения (σπάω) и соединения (ἀγείρω). Либавий в начале XVII в. дает то же самое объяснение и говорит, что это слово было введено в науку недавно (Kopp. Beiträge, 64).

[2] „Химия, иначе Алхимия или Спагирика, есть искусство разлагать на элементы смешанные, составные или агрегатные тела, а также получать таковые из элементов".

в качестве ближайшей составной части особое масло, богатое флогистоном.

Но ни в теоретическом, ни в практическом отношениях органическая химия не сделала заметных успехов вплоть до конца периода флогистона. Если и исследовались органические вещества, то это делалось для нужд фармации или с целью усовершенствования технических процессов, например процесса крашения.

В конце XVIII столетия органическая химия начинает делать более заметные успехи, причем органические тела исследуются с чисто научной точки зрения. Среди химиков, работавших в этом направлении, нужно прежде всего упомянуть о Ш е е л е (Scheele), открывшем или впервые отчетливо различившем важнейшие органические кислоты. Он показал, что виноград содержит в себе кислоту (виннокаменную), совершенно отличную от кислоты, найденной в лимоне (лимонная кислота), что в яблоках содержится особая кислота (яблочная), а в кислице — щавелевая. Последнюю кислоту он получил искусственно окислением тростникового сахара азотной кислотой и нашел, что она нетождественна с кислотой, полученной тем же способом из молочного сахара. Он открыл галловую кислоту в чернильных орешках, молочную кислоту в кислом молоке и мочевую кислоту — в моче.

Для получения некоторых из этих кислот Шееле придумал методы, применяемые и до сих пор. До него были хорошо известны только янтарная и бензойная кислоты, получаемые соответственно возгонкой янтаря и бензойной смолы. Шееле показал, что бензойная кислота образует кальциевую соль, хорошо растворяющуюся в холодной воде, между тем как сама бензойная кислота растворяется в воде лишь отчасти. Поэтому бензойная кислота может быть легко получена кипячением бензойной смолы с известковым молоком, концентрацией фильтрата и выделением самой кислоты соляной кислотой.

С другой стороны, Шееле нашел, что яблочная, виннокаменная и лимонная кислоты дают нерастворимые соли с известью или окисью свинца, посредством которых эти кислоты можно отделить от других веществ, находящихся в плодах.

Разложением полученных таким образом солей серной кислотой эти кислоты и были приготовлены в чистом виде.

Кроме того, Шееле показал, что масла и жиры содержат в себе в качестве общей составной части *сладкое начало масел* (Oelsüss), известное теперь под названием глицерина, причем, по его мнению, это вещество следует причислить к сахару не только благодаря его вкусу, но также потому, что оба эти вещества дают щавелевую кислоту при нагревании с азотной кислотой.

Друг Шееле Бергман (Bergman) работал в подобном же направлении, между тем как Руэль (Rouelle) занимался животной химией, которая до этого была в полном пренебрежении. Руэль нашел в моче человека особое способное кристаллизоваться вещество, которое впоследствии было названо мочевиной, а из мочи коровы и верблюда он выделил соль, похожую на бензойный цвет (бензойную кислоту). Эту соль в дальнейшем нашли в моче лошади и долгое время принимали ее за бензойную кислоту, пока Либих в 1829 г. не показал, что это — новая кислота, которую он назвал гиппуровой кислотой.

Подобные исследования дали сильный толчок к изучению органических веществ, и Лавуазье, найдя истинное объяснение процесса горения, анализировал большое количество органических соединений. Он пришел к выводу, что растительные вещества обычно состоят из углерода, водорода и кислорода, между тем как вещества, образующиеся в животном организме, обыкновенно содержат кроме этих элементов еще азот, а иногда и фосфор.

Химия Лавуазье в основном была химией кислорода и его соединений; поэтому, исследуя какое-нибудь вещество, он старался установить, может ли оно соединяться с кислородом или уже его в себе содержит. Часть сложного вещества, соединенную с кислородом, он называл *основанием*, или *радикалом*. Эти термины впервые применил друг Лавуазье, Гитон-де-Морво (Guyton de Morveau), который, описав кислоты азотную, угольную, серную и фосфорную, продолжает обсуждать номенклатуру кислот с неизвестным составом: соляной, борной, уксусной и т. п. По отношению к ним он говорит:

«Мы ограничились тем, что определили простое вещество, изменяющееся кислородом, выражением „кислотообразующее основание“, или, короче, „радикал“ той или иной кислоты; мы это сделали для того, чтобы сохранить ту же аналогию и иметь возможность рассматривать каждое из этих веществ абстрактно» [1].

Лавуазье расширил эти понятия; радикал может быть как простым, так и сложным телом, а потому он говорил: „Углерод является радикалом угольной кислоты“, растительные же кислоты содержат „щавелевый радикал, виннокаменный“ и т. п.

Различие между неорганическими и органическими соединениями Лавуазье определяет так [2]:

„Я уже заметил, что в царстве минералов почти все окисляющиеся и кислотообразующие радикалы простые; наоборот, в растительном царстве и особенно в царстве животных нет ни одного радикала, который не состоял бы по крайней мере из двух веществ — водорода и углерода; часто к ним присоединяются азот и фосфор, образуя радикалы четырех оснований“.

Лавуазье заметил, что элемент может образовать более одного окисла; из этого он вывел заключение, что органические радикалы ведут себя подобным же образом, а потому он считал сахар нейтральным окислом „углеводородного радикала“, а щавелевую кислоту — высшим окислом этого радикала. Лавуазье пошел дальше и предполагал, что жирные масла, которые, по его мнению, являются углеводородами, могут в действительности состоять из органических радикалов в свободном состоянии и при окислении превращаться в нейтральные окислы и растительные кислоты.

Из других работ Лавуазье в области органической химии необходимо упомянуть об его исследовании процесса винного брожения и не только потому, что он первый доказал, что сахар при этом разлагается на алкоголь и двуокись углерода, сколько потому, что он уяснил себе важное значение этого наблюдения. Он показал, что подобного рода химическое пре-

---

[1] Mémoire sur le Développement des Principes méthodique (1787).
[2] Traité élémentaire de Chimie, i 209 (1793).

вращение может быть выражено при помощи уравнения, которое мы в состоянии контролировать анализом, так как вес первоначально взятого вещества, так же как и каждый из содержащихся в последнем из элементов, должны снова найтись в полученных продуктах.

Однако Лавуазье не считал органическую химию самостоятельной частью науки; в еще меньшей степени он определял ее как химию сложных радикалов, как это иногда ему приписывали. Он объединял все кислоты и подразделил их, подобно Лемери, на кислоты минеральные, растительные и животные. Ближайшие последователи его, за немногими исключениями, делали то же самое. В „Натуральной философии" (Natural Philosophy) Грина (Gren), опубликованной в конце XVIII в., органические соединения рассматриваются в отдельной главе; они определяются как ближайшие составные части растительного и животного организма, состоящие из небольшого числа элементов, соединенных между собой в разнообразных соотношениях, и не могущие быть приготовлены искусственно. Однако, когда было установлено, что некоторые соединения встречаются и в растительном и в животном царствах и что, следовательно, нет разницы между растительной и животной химией, тогда стало общепринятым деление химии на неорганическую и органическую.

Что же касается установления пограничной линии между ними, то по этому вопросу в течение долгого времени господствовали неопределенность и различие мнений. Причиной служило то, что минеральные тела, а также немногие из тех, которые считались органическими, давали при анализе числа, ясно показывавшие, что состав их согласуется с законами постоянных и кратных отношений. Большинство же органических соединений, как утверждал Берцелиус в 1811 г., казалось, этим законам не подчиняется. Для окончательного решения вопроса Берцелиус предложил анализировать большое количество этих соединений и для этой цели улучшил методы органического анализа. Полученные результаты показали, что хотя большинство органических соединений имеет гораздо более сложный состав, чем неорганические, все же они также подчиняются вышеуказанным законам.

Становясь на точку зрения Лавуазье, Берцелиус говорит: „Уяснив разницу между продуктами органической и неорганической природы и разнообразие способов соединения конечных составных частей их друг с другом, мы нашли, что это различие в действительности заключается в том, что в неорганической природе все окислы содержат в себе *простой радикал*, между тем как все органические вещества суть *окислы сложных радикалов*. Радикалы растительных веществ обычно состоят из углерода и водорода, а радикалы веществ животного происхождения — из углерода, водорода и азота“ [1].

Берцелиус развивал эти взгляды постепенно и не входил в дискуссию по поводу означенных гипотетических радикалов, несмотря на то, что в 1815 г. стал известен превосходный пример сложного радикала благодаря открытию циана Гей-Люссаком, хотя соединения этого вещества большинством химиков того времени причислялись к области неорганической химии.

Таким образом разграничительная линия между органическими и неорганическими веществами все еще отсутствовала. Л. Гмелин в 1817 г. в своем учебнике теоретической химии писал, что, хотя неорганические и органические соединения нужно рассматривать как строго самостоятельные группы, разницу между ними можно легче почувствовать, чем определить. В качестве характеристики неорганических соединений он берет их бинарный состав; наиболее простые из них состоят только из двух элементов; таковы основные и кислотные окислы, которые, соединяясь, образуют двойное соединение высшего порядка, или соль. Наоборот, простейшие органические соединения имеют, по мнению Гмелина, тройной состав, будучи образованы из трех элементов. Кроме того в органических соединениях имеют место более сложные соотношения между атомными весами их элементов, чем в случае неорганических веществ. На этом основании Гмелин описывает болотный газ, этилен, циан и др. в неорганической части своей книги. Существенную разницу между неорганическими и органическими соединениями он усматривает также в том,

---

[1] Lehrb. Chem., 1, 544 (1817).

что первые из них могут быть созданы искусственно из их элементов, чего нельзя сделать со вторыми.

Другой взгляд, которого в то время придерживались, в некотором отношении имел сходство со взглядом Сталя, согласно которому органические тела состоят из двух начал — жидкого и горючего. Сам Лавуазье в отчете о своих исследованиях брожения писал, что он лишь с трудом освободился от подобного понимания и может рассматривать сахар не как соединение углерода с водой, но как соединение углерода с водородом и кислородом.

В 1815 г. Гей-Люссак нашел, что плотность пара алкоголя равна сумме плотностей водяного пара и маслородного газа, а плотность пара эфира равна плотности водяного пара плюс удвоенная плотность маслородного газа. А в следующем году Робик (Robiquet) и Колен (Colin) показали, что хлористоводородный эфир можно рассматривать как соединение хлористоводородной кислоты и маслородного газа.

На основании этих наблюдений Дюма (Dumas) и Булле (Boullay) выдвинули теорию, согласно которой алкоголь и многие из его производных можно рассматривать как соединения, содержащие в качестве ближайшей составной части маслородный газ (hydrogène bicarboné), и сравнивать их с соединениями аммиака. Приводим таблицу, заимствованную из мемуара этих авторов [1], заменяя их обозначения формул современными обозначениями:

Hydro-chlorate d'hydrogène bicarboné (éther hydrochlorique) хлористый этил	Hydro-chlorate d'ammoniaque хлористый аммоний
$C_2H_4 \cdot HCl$	$NH_3 \cdot HCl$
Hypo-nitrite d'hydrogène bicarboné hydraté (éther nitrique) азотистокислый этил, или этилнитрит	Hypo-nitrite d'ammoniaque hydraté азотистокислый аммоний
$C_2H_4 \cdot HNO_2$	$NH_3 \cdot HNO_2$

[1] Ann. chim., phys., **37**, 15.

Bisulfate d'hydrogène bicarboné
(acide sulfovinique)
этилсерная кислота
$C_2H_4 \cdot H_2SO_4$

Hydrate d'hydrogène bicarboné
(alcool)
этиловый спирт
$C_2H_4 \cdot H_2O$

Hydrate d'hydrogène bicarboné
bibasique (éther sulfurique)
серный эфир
$(C_2H_4)_2 \cdot H_2O$

Bisulfate d'ammoniaque
кислый сернокислый аммоний
$NH_3 \cdot H_2SO_4$

Ammoniaque liquide
водный раствор аммиака
$NH_3 \cdot H_2O$

Взгляды Дюма и Булле были распространены не только на другие производные алкоголя, но и на такие соединения, как сахары, которые сравнивали с углеаммиачными солями.

Берцелиус вначале выступил против этой теории, но впоследствии принял ее и предложил для маслородного газа название *этерин*[1]. Хотя этеринная теория на первых порах и позволяла рассматривать большое количество органических соединений с единой точки зрения, однако она не получила всеобщего признания, так как невозможно было распространить ее на большее число соединений. К тому же она противоречила некоторым фактам. Например маслородный газ и эфир можно было получить удалением воды из алкоголя; но ни тот, ни другой и ни одно соединение из их группы не могли быть приготовлены из их предполагаемых составных частей, наподобие того, как это имело место в случае аммиачных соединений.

[1] Pogg. Ann., 3, 286.

II

Вера в так называемую жизненную силу. Первое искусственное получение органического соединения. Органические радикалы. Теория замещения; Дюма, Лоран; противодействие Берцелиуса. Теория ядер.

В период, к которому мы теперь подошли, Берцелиус вновь обратил внимание на различие между органическими и неорганическими веществами, впервые отмеченное Гмелином и заключавшееся в том, что только неорганические вещества могут быть приготовлены искусственно [1]. Берцелиус полагал, что в мире живой природы элементы подчиняются законам, совершенно отличным от тех, которыми управляется неживая природа. В то время господствовал взгляд, что соединения, входящие в состав растений и животных, образованы под действием так называемой „жизненной силы", и что, хотя они и могут быть превращены в другие соединения, ни одно из них нельзя получить искусственно из составляющих его элементов. Так, виноградный сахар — соединение, широко распространенное в растительном царстве, — при брожении дает алкоголь, который может быть превращен в эфир, уксусную кислоту и многие другие соединения; все они считались органическими, так как ни одно из них не могли приготовить синтетическим путем.

В 1828 г. Вёлер (Wöhler) сделал важное открытие, заключающееся в том, что циановокислый аммоний, считавшийся неорганическим соединением, может быть легко превращен в мочевину — вещество, известное до сих пор, как продукт жизнедеятельности животного организма. Сообщая об этом открытии Берцелиусу, Вёлер писал: „Я должен сказать вам, что я могу приготовить мочевину, не нуждаясь для этого ни в почке, ни в животном организме вообще, будь то организм

---

[1] Lehrb. (1827).

человека или собаки". Сравнительное исследование естественной мочевины и мочевины, полученной из циановокислого аммония, доказало их полное тождество и установило, что мочевина мочи имеет тот же состав, как и циановокислый аммоний.

Но этот первый синтез органического соединения был все же неполным. Вёлер сам понимал это, ибо в конце своего письма он говорит: „Можно ли рассматривать это искусственное получение мочевины, как пример создания органического вещества из неорганического? Ведь для того чтобы получить циановую кислоту (а также аммиак), мы должны исходить из органического вещества, и „натурфилософ" сказал бы, что животный уголь, равно как и полученные из него циановые соединения, все еще сохраняют в себе нечто из органической природы, а потому вполне естественно, что из них можно получить какое-нибудь другое органическое вещество"[1].

К тому же искусственный синтез мочевины долгое время оставался единичным фактом и не мог поколебать веру в таинственную жизненную силу. Утверждали, что мочевина, являющаяся выделением животного организма и легко разлагающаяся на аммиак и углекислоту, может быть рассматриваема как связующее звено между органическими и неорганическими соединениями, и что хотя подобные вещества, стоящие на грани между органическим и неорганическим, и могут быть получены искусственно, но этого нельзя сделать по отношению к веществам, обладающим более сложным строением.

С тех пор вера в жизненную силу давно исчезла; в настоящее время мы знаем, что одни и те же химические законы управляют как живой, так и мертвой природой. Коль скоро строение соединения, образовавшегося в органическом мире, нами правильно познано, мы в состоянии приготовить его искусственным путем в лаборатории.

В 1832 г. Вёлер и Либих (Liebig) опубликовали свои классические „Исследования радикала бензойной кислоты", в которых они показали, что масло горьких миндалей, бензойная кислота и ряд получающихся из них соединений груп-

[1] Bruchstücke aus den Briefen Wöhlers an Berzelius, 42.

пируются вокруг некоторого „сложного элемента", названного ими *бензоилом*, C_7H_5O (окончание „ил" взято с греческого слова ὕλη, вещество, или материя). Результаты означенных исследований Вёлер и Либих сообщили Берцелиусу, который в своем ответе писал: „Результаты, полученные вами при исследовании масла горьких миндалей, несомненно являются наиболее важным достижением растительной химии; они обещают пролить неожиданный свет на эту часть нашей науки.

„Что тело, состоящее из углерода, водорода и кислорода. соединяется с другими телами, в частности с телами, образующими соли или основания, и притом соединяется с ними так, как если бы оно было простым телом, — это обстоятельство доказывает, что существуют атомы (первого порядка), обладающие тройным составом. Радикал бензойной кислоты является первым и вполне доказанным примером тройного тела, обладающего свойствами простого.

„Установленные вами факты открывают такие горизонты, что с них можно смело считать начало новой эры в растительной химии. Поэтому я предложил бы первый открытый радикал, состоящий более чем из двух веществ, назвать *проином* (от πρωΐ, начало дня в смысле ἀπὸ πρωῒ ἕως ἑσπέρας, Деяния XXVIII, 23), или *ортрином* (от ὀρθρός, утренний рассвет)".

Но так как этим пришлось бы изменить укоренившееся название бензойная кислота, а мы привыкли сохранять термины, настолько вошедшие в употребление, что они не вызывают недоразумений, то предпочли выбрать термин *бензоил*[1].

Какое огромное впечатление произвело это исследование в среде химиков, видно из следующего отрывка из письма Пелуза (Pelouze) к Либиху: „В химических кругах Парижа только и говорят, что о ваших опытах. Приезжайте же с г. Вёлером, приезжайте и примите заслуженные вами почести".

Чтобы оценить все значение открытия Вёлера и Либиха, мы должны вспомнить о том исключительном месте, которое в то время отводилось кислороду. Этот элемент характеризовался тем, что он, соединяясь с металлами, давал основания, а с неметаллами — кислоты, и вообще на него смотрели, как

[1] Ann. Chem. Pharm., 3, 282.

на элемент, сообщающий некоторые отличительные свойства тем соединениям, в состав которых он входит. Преобладающая роль кислорода в неорганической химии привела, как мы уже видели, Берцелиуса к мысли, что многие органические вещества следует рассматривать как окислы некоторых органических радикалов. Поэтому, когда было установлено, что такой органический радикал, как бензоил, уже содержит в себе кислород, преобладающая роль последнего уже не могла долее сохраняться, по крайней мере в органической химии. Нам теперь трудно представить себе тот переворот во взглядах, который произошел в связи с простым перемещением кислорода, считавшегося со времен Лавуазье главным элементом, в разряд обыкновенных химических элементов.

После открытия бензоила дальнейшим развитием теории сложных радикалов занимались Берцелиус и Либих. Хотя оба они были противниками этеринной теории, согласно которой алкоголь и эфир рассматривались как соединения маслородного газа с водой или как гидраты этого углеводорода, однако их взгляды не всегда совпадали.

Берцелиус считал алкоголь и эфир окислами двух различных радикалов, Либих же в своем мемуаре, составляющем краеугольный камень теории радикалов, показал, что оба эти соединения содержат в себе один и тот же радикал, названный им этилом, причем, по мнению Либиха, эфир является окислом этила, а алкоголь — гидратом этого окисла[1]. Тела, образующиеся под действием хлористоводородной, иодисто-

[1] Ann. Chem. Pharm., **9**, 1. Доктор Роберт Кэн (Kane) в статье опубликованной еще в 1833 г., писал, что подобно тому, как согласно берцелиусовой теории аммония присоединение одного атома водорода к аммиаку превращает его в тело, во многом сходное с металлами, так можно было бы предположить, что и соединения этерина содержат в себе группу, состоящую из маслородного газа (или какого-нибудь изомерного с ним тела) плюс один атом водорода. Эту группу он назвал Aethereum (Dublin, Journ. Med. Chem. Science, **2**, 348). Статья Кэна была мало известна за пределами Дублина и сам Кэн говорит, что его мысли были предметом насмешек среди химиков его города (Phil. Mag., **14**, 163). На Либиха статья Кэна не имела конечно никакого влияния, и лишь после того, как взгляды Либиха получили всеобщее признание, Кэн выступил в печати со своими притязаниями.

водородной, серной и т. п. кислот на алкоголь, суть, по мнению Либиха, солеобразные соединения окисла этила, аналогичные соединениям, получающимся из едкого калия. Подобным же образом Либих объяснял состав других алкоголей и их производных; он предсказал даже возможность выделения алкогольных радикалов, что, по его мнению, можно было бы осуществить, действуя калием на хлориды или иодиды.

Окисляясь, алкоголи превращаются в одноосновные кислоты: метиловый алкоголь, или древесный спирт CH_4O дает муравьиную кислоту CH_2O_2, а этиловый алкоголь, или винный спирт C_2H_6O превращается в уксусную кислоту $C_2H_4O_2$ — вещества, свойства которых напоминают свойства бензойной кислоты. Отсюда был сделан вывод, что обе эти кислоты содержат соответственно радикалы CHO и C_2H_3O.

Против этих взглядов выступил Берцелиус. В 1833 г. он нашел, что хотя бензоил C_7H_5O и ведет себя во многих отношениях подобно простому телу, тем не менее его следует рассматривать как окисел углеводородного радикала C_7H_5, названного им *пикрамилом* (πικρόυ, горький; ἀμυγδάλη, миндаль), и что подобно другим окислам он может присоединить еще больше кислорода, образуя кислоту. На этом основании истинным радикалом муравьиной кислоты является *формил* CH, а радикалом уксусной кислоты — *ацетил* C_2H_3. Этот взгляд разделялся и Либихом, потому что он давал возможность группировать известное количество соединений вокруг общего центра. Например в 1835 г. Реньо нашел, что масло голландских химиков $C_2H_4Cl_2$ под действием алкогольного раствора едкого калия превращается в соединение C_2H_3Cl; одновременно с этим Либих открыл альдегид C_2H_4O, легко окисляющийся в уксусную кислоту. Поэтому соединение Реньо считали хлористым ацетилом, а альдегид и уксусную кислоту рассматривали как гидраты двух различных окислов ацетила.

Другое открытое Либихом вещество — хлороформ $CHCl_3$ — рассматривалось как треххлористый формил; так как под действием щелочей хлороформ превращается в муравьиную кислоту, то полагали, что по отношению к этой кислоте он

занимает такое же положение, как треххлористый фосфор по отношению к фосфорной кислоте[1].

Эти взгляды разделял также и Дюма, который встретился с Либихом в 1837 г. В статье, опубликованной от имени Либиха и своего собственного, Дюма говорит, что из небольшого числа элементов природа образует огромное количество органических соединений при помощи предварительно созданных радикалов, из которых часть ведет себя подобно хлору, или кислороду, а некоторые — подобно металлам. На такие радикалы, как циан, этил, бензоил, он смотрел, как на настоящие элементы органической химии и не считал таковыми простые вещества: углерод, водород и т. п., которые обнаруживаются лишь после полного разложения органических соединений. Либих и Дюма вместе с более молодыми химиками поставили себе задачей открыть другие радикалы, которые, подобно вышеупомянутым, состояли бы лишь из небольшого числа элементов и в которых, по их мнению, заключается весь секрет органической химии. Британская ассоциация попросила Либиха и Дюма приготовить к одному из ее будущих заседаний доклад о современном состоянии органической химии. Было обещано сотрудничество английских химиков; имя Либиха гарантировало сотрудничество химиков Северной Европы, а Дюма обещал поддержку французов[2].

Казалось, что недалек тот новый день в органической химии, о котором предсказывал Берцелиус; но на горизонте уже показалось угрожающее облако и скоро разразилась сильная буря.

В то время как Берцелиус и Либих оставались верными своим теориям, и первый определял органическую химию как *химию сложных радикалов*[3], Дюма пришел к понятиям, которые казались не совместимыми с теорией сложных радикалов. Эта теория в основном была электрохимическая и дуалисти-

---

[1] Так как в то время пользовались эквивалентными весами (C = 6; O = 8 H = 1), то в употреблении были следующие формулы: вода — HO, эфир — C_4H_5O, алкоголь — $C_4H_5O \cdot HO$, альдегид — C_4H_3OHO, уксусная кислота — $C_4H_3O_3 \cdot HO$, хлороформ — C_2HCl_3, муравьиная кислота — $C_2HO_3 \cdot HO$ и т. п.

[2] Compt. rend., **5**, 567.

[3] Handb. Org. Chem., **1** (1843).

ческая подобно теории, господствовавшей в неорганической химии того времени, с той только разницей, что в органической химии роль элементов играли радикалы.

При обсуждении этого вопроса Либих в 1838 г. писал: „В истории развития всякой науки исследования данного периода доставляют некоторые общие соотношения, которые в каждый момент изменяются и совершенствуются благодаря новым открытиям. Так возникает стремление привести в порядок вновь открытые факты и найти в них то общее, что их объединяет.

„В основе всякого взгляда на состав соединения лежит, очевидно, достоверное знание весовых соотношений, в которых элементы соединяются друг с другом; мы должны прежде всего знать, сколько содержится в теле каждого из элементов. Но разница в составе двух или нескольких веществ с различными свойствами во многих случаях настолько мала, а ошибки наших аналитических методов так велики, что анализ оставляет нас в неведении относительно числа атомов каждого элемента. Поэтому необходимо создать совершенно новый метод исследования, изредка применяющийся в неорганической химии; мы должны соединять данное тело с другим телом известного состава или разлагать его на два, на три или более продукта, и если количество и состав этих продуктов находятся в прямом отношении к количеству и составу вещества, из которого они получены, то всякие сомнения относительно истинного состава исходного вещества исчезают. Таким образом мы следуем методу математика и стараемся определить или представить неизвестное количество при помощи уравнений.

„Составленные таким образом уравнения лишь в немногих случаях дают ключ к пониманию того, каким образом элементы соединены друг с другом; точные и безошибочные правила для такого рода заключений дает нам однако поведение неорганических соединений. Подвергая тело некоторым изменениям, подобным тем, которые претерпевает неорганическое тело аналогичного рода при тех же условиях, мы из сходства поведения этих тел заключаем о сходстве их состава, или vice versâ (наоборот). Следовательно всякий раз, когда соединения

органического тела обладают свойствами, сходными со свойствами известного вещества, мы сравниваем их состав с составом и поведением последнего. Этим путем мы пришли к понятию о некоторых сочетаниях, которые остаются без изменения на протяжении ряда химических превращений, к понятию о сложных телах, способных замещаться элементами и обладающих тем свойством, что в соединениях их с простым телом последнее может быть замещено другим простым телом; эти сложные тела в своих соединениях занимают место простых тел и в действительности играют роль элементов. Так возникло понятие о сложных радикалах.

„Следовательно мы называем циан радикалом потому, что он, во-первых, является постоянной составной частью ряда соединений; во-вторых, он может быть замещен в этих соединениях простыми телами, и наконец, в соединениях его с простым телом последнее может быть выделено и замещено эквивалентными количествами других простых тел.

„Из этих трех главных условий характеристики сложного радикала, по крайней мере, два должны быть выполнены для того, чтобы его можно было считать настоящим сложным радикалом“[1].

Это либиховское определение сложного радикала остается в силе и до настоящего времени.

Согласно теории радикалов все они были разделены, подобно элементам, на электроположительные, дающие основания, и электроотрицательные, образующие кислотные окислы. К первым принадлежали металлы, водород и алкогольные радикалы, между тем как к электроотрицательным радикалам причислялись элементы хлорной группы, циан, бензоил и другие кислотные радикалы.

Однако постепенно накоплялись факты, которые не укладывались в рамки этой теории. Исследуя действие хлора на органические тела и на соединения, близко стоящие к ним нашли, что при этом водород выделяется и замещается хлором.

Еще в 1815 г. Гей-Люссак обнаружил, что при обработке хлором синильной (acide hydrocyanique) кислоты CNH послед-

---

[1] Ann. Chem. Pharm., 25, 1.

няя превращается в хлористый циан CNCl (acide chlorcyanique), причем водород полностью замещается хлором. Спустя некоторое время Гей-Люссак нашел, что при белении хлором воска последний теряет водород, поглощая равный объем хлора [1], а в 1821 г. Фарадей показал, что масло голландских химиков $C_2H_4Cl_2$ (двуххлористый этилен) при продолжительном действии на него хлора превращается в шестихлористый углерод C_2Cl_6, и что при этом водород также замещается равным объемом хлора. В своем исследовании бензоильных соединений Вёлер и Либих (1832) установили, что хлор превращает масло горьких миндалей, или гидрид бензоила C_7H_6O, в хлористый бензоил C_7H_5ClO, который по их мнению образуется в результате замещения хлором одного атома водорода с выделением хлористоводородной кислоты.

Но эти изолированные факты оставались не использованными вплоть до 1834 г., когда Дюма привлек к ним внимание по следующему поводу. Как говорит Гофман, Дюма был однажды на вечере в Тюильери, и обратил внимание на то, что свечи горели коптящим пламенем и выделяли удушливые пары. Когда присутствовавшего на вечере директора королевского фарфорового завода в Севре Броньяра просили объяснить причину этого явления, он предложил выяснить ее своему зятю Дюма. Дюма скоро нашел, что свечи содержали в себе хлор, употреблявшийся для беления воска и улетучивавшийся при горении в виде хлористоводородной кислоты [2].

В статье, где наряду с другими вопросами обсуждается вопрос об образовании хлораля, Дюма устанавливает, что под действием хлора на скипидар из последнего выделяется водород и замещается равным объемом хлора; к этому Дюма добавляет, что подобное же явление обнаружил Гей-Люссак в случае воска. Эти факты, равно как и ряд других, замеченных Гей-Люссаком, Фарадеем, Вёлером и Либихом, показали, что хлор обладает способностью выделять из некоторых веществ водород и замещать его атом на атом. Этот закон, или теория

---

[1] Lecons de Chimie.

[2] Ber. deutsch. chem. Ges., 17, Ref. 667.

замещений, заслужил специальное название, и Дюма предложил для этой цели термин *металепсия* (μετάληψις, обмен) [1].

В своем более обработанном мемуаре [2] он, однако, этот термин больше не применяет и говорит, что в случае превращения алкоголя C_2H_6O в хлораль C_2HCl_3O имело место несомненное исключение, которое тем не менее соответствовало его теории, согласно которой алкоголь является соединением воды с углеводородом. Хлор прежде всего разлагает воду; освободившийся кислород соединяется с углеводородом, образуя соединение C_2H_4O, на которое затем согласно теории Дюма действует хлор. Другие дегидрогенизирующие вещества ведут себя, повидимому, подобно хлору. Например кислород, превращая алкоголь $C_2H_4 \cdot H_2O$ в уксусную кислоту $C_2H_4O_2$, прежде всего отнимает от углеводорода два атома водорода, которые уходят, так как образуют воду; затем к оставшейся половине водородных атомов присоединяется атом кислорода, образуя группу C_2H_2O, которая остается в соединении с водой, уже имеющейся в алкоголе. Таким образом согласно Дюма легкость превращения алкоголя в уксусную кислоту нашла свое первое рациональное объяснение.

Свой *эмпирический закон замещений* Дюма впоследствии сформулировал так[3]:

1. Если тело, содержащее водород, подвергается дегидрогенизирующему действию хлора, брома, иода, кислорода и т. д., то на каждый потерянный атом водорода оно присоединяет один атом хлора, брома или иода, или половину атома кислорода [4].

2. Если тело кроме водорода содержит кислород, то и тогда это правило остается в силе без изменения.

3. Если однако тело содержит воду, то последняя прежде всего теряет свой водород без его замещения, а затем лишь,

---

[1] Mém. Acad., **15**, 548.

[2] Ann. Chim. Phys. (2), **56**, 140.

[3] Journ. Pharm., May 1834; Traité de Chimie, **5**, 99.

[4] Дюма и Берцелиус брали для атомного веса кислорода число 16, в то время как Либих и большинство других немецких химиков употребляли эквивалент 8.

как указано выше, происходит выделение водорода и его замещение.

Дюма присовокупляет, что его эмпирические законы, подобно всякой хорошей теории, опираются на прочно установленные факты. Среди молодых французских химиков, чье внимание привлекала эта теория, наиболее видным был Огюст Лоран (Auguste Laurent). Разделяя взгляды Дюма и сравнивая действие хлора, брома, кислорода и азотной кислоты на различные соединения, он в 1835 г. пришел к следующим выводам (первый из них принадлежит Дюма):

1. Если хлор, бром, кислород или азотная кислота действуют на углеводород, то каждый выделяющийся атом водорода замещается одним эквивалентом хлора, брома, кислорода.

2. При этом образуются кислоты: хлористоводородная, бромистоводородная, азотистая или вода, которые либо освобождаются, либо остаются соединенными со вновь образованным радикалом [1].

Спустя несколько месяцев Лоран объединил эти два предложения и выставил их уже без упоминания имени Дюма [2]. Последний вернулся к этому предмету по случаю выступления Бешама (Béchamp). упомянувшего о нем *и о Лоране*, как об основателях теории замещения. Обсудив историческое развитие этой теории, Дюма говорит, что установление того факта, что соляная кислота или вода иногда остаются в свободном состоянии, а иногда вступают в соединение с веществом, образовавшимся при замещении, не может рассматриваться как открытие. Далее Дюма говорит, что не позже 13 января 1834 г. он объяснил превращение гидрида бензоила в бензойную кислоту как замещение, при котором кислород становится на место водорода, а образовавшаяся вода соединяется с бензойной кислотой. Наконец Дюма утверждает, что 11 августа того же года он совместно с Пелиго (Peligot) объяснил подобным же образом окисление коричнего масла, или гидрида циннамила, в коричную кислоту.

„Мы находим здесь, — говорит Дюма, — строгое применение

---

[1] Ann. Chim. Phys. (2), **60**, 223.

[2] Ibid., 326.

теории замещения, которую один из нас недавно развил. Коричное масло теряет два атома водорода и получает один атом кислорода, чтобы образовать безводную коричную кислоту, как это указывает теория. Вода, образующаяся при этом сгорании, соединяется с безводной кислотой и превращает последнюю в гидрат.

„Кроме того в январе 1834 г. я установил, что при образовании хлораля хлористоводородная кислота не соединяется с ним, между тем как при образовании бензойной кислоты образующаяся при этом вода соединяется с кислотой. Поэтому не было необходимости открывать эти факты в декабре 1835 г. [1]“

В 1836 г. Лоран опубликовал свою теорию органических соединений. Он рассматривает их как производные некоторых углеводородов или первичных радикалов (radicaux fondamenteaux). Заменяя в последних водород другими элементами, мы получаем вторичные радикалы (radicaux dérivés), физические и химические свойства которых очень сходны со свойствами первичных радикалов. Далее он придерживается того взгляда, что правила Дюма недостаточны и не всегда соответствуют фактам, так как во многих случаях количество присоединяющихся хлорных или кислородных атомов оказывается больше или меньше количества выделяющихся водородных атомов, даже в случае соединений, не содержащих в себе кислорода и, следовательно, воды. Третье правило Дюма по мнению Лорана остается в силе не во всех случаях. Но если хлор и бром замещают водород в эквивалентных количествах, то *эти элементы занимают место водорода и в некоторой степени играют его роль; следовательно, новое вещество должно обнаруживать сходство с первоначальным веществом* [2].

С этого времени Лоран считает эту теорию принадлежащей исключительно ему, причем замечает, что в то время как некоторые считали ее абсурдом, другие утверждали, будто бы он присвоил ее у Дюма. Далее Лоран говорит, что если бы теория была ошибочна, то ее охотно приписали бы ему; если же она

---

[1] Ann. Chim. Phys. (3), **49**, 487.

[2] Thèse de Docteur, 1837; Ann. Chim. Phys. (2), **53**, 384; Méthode de Chimie, 242.

будет иметь успех, то другие скажут, что они являются ее авторами. Если некоторые говорят, что он позаимствовал свои идеи от Дюма, то они могли бы с таким же основанием сказать, что Дюма позаимствовал свою теорию от Либиха, впервые показавшего, что водород бензоильного гидрата может быть замещен хлором или что Либих позаимствовал ту же идею от химика, который первый нашел, что кислород окиси калия может замещаться одним эквивалентом хлора, и что этот химик в свою очередь позаимствовал эту идею от Венцеля и Рихтера и так далее, вплоть до Гермеса и Тубаля Каина [1].

Первая атака на теорию замещений обрушилась со стороны Берцелиуса, который, однако, по ошибке приписал лорановские взгляды Дюма. Эти взгляды казались ему вредными для развития науки, так как по его мнению они неверно освещали предметы и мешали химикам видеть их в их истинном свете. Такой резко электроотрицательный элемент, как хлор, никогда не может войти в органический радикал; это противоречило бы основным принципам химии. Действуя на органические тела, этот элемент образует новые радикалы и соединяется с ними [2].

Отвечая Берцелиусу, Дюма говорит, что Берцелиус приписал ему взгляды, совершенно противоположные тем, которые он всегда высказывал, а именно, что хлор занимает *место* водорода. „Сказать, будто я говорил, что водород замещается хлором, играющим одинаковую с ним роль, значит приписать мне взгляд, против которого я резче всего возражаю, так как он противоречит всему тому, что я говорил по этому предмету. Закон замещений есть эмпирический закон; он выражает связь между водородом, выделяющимся из соединения, и хлором, который при этом поглощается. Я не отвечаю за преувеличенное расширение, данное моей теории Лораном“ [3].

Лоран (которого Берцелиус упрекал в том, что он был ослеплен своей теорией — теорией настолько странной, что она значительно снизила ценность его исследований) был вполне готов взять на себя полную ответственность за свои

---

[1] Ann. Chim. Phys. (2), **66**, 326.

[2] Ibid., **67**, 303.

[3] Compx. rend., **6**, 647, 695.

взгляды. Как и всегда, он резко утверждал, что когда водород замещается такими электроотрицательными элементами, как хлор или кислород, то образовавшиеся при этом соединения обнаруживают значительное сходство с первоначальным веществом. Берцелиус, как говорит Лоран, может делать из этого любые заключения, но факты, приведшие к этой теории, не могут быть уничтожены. Берцелиус допустил ошибку, приписав эту теорию Дюма, и для того, чтобы оправдать последнего, Лоран добавляет, что его теория не является расширением теории Дюма, но представляет нечто совершенно новое [1].

Однако, когда благодаря исследованиям Лорана, Малагути (Malaguti) и Реньо было открыто значительное количество продуктов замещения и Дюма сам убедился, что трихлоруксусная кислота обнаруживает больше сходства с первоначальным соединением, чем любой другой известный продукт замещения, он присоединился к взглядам Лорана.

Последний, однако, никогда не признавал этого и в своем „Химическом методе", опубликованном лишь после его смерти в 1854 г., он пытается доказать, что его теория не имеет ничего общего с теорией Дюма, кроме слова „замещение".

Как уже было отмечено, Лоран опубликовал в 1836 г. теорию органических соединений. Об этой теории никогда, впрочем, не получившей признания, необходимо здесь упомянуть, так как Гмелин воспользовался ею с некоторыми изменениями и добавлениями в своем учебнике для целей классификации органических соединений.

Согласно Лорану всякое органическое соединение содержит в себе *ядро* (noyau). *Основные ядра* (noyaux fondamentaux) состоят из углеводородов. В них водород может быть замещен другими элементами или группами элементов, причем образуются *вторичные ядра* (noyaux dérivés). Вещества, получающиеся при таком замещении, сходны с первоначальным веществом, и это сходство можно объяснить, предположив, что основные ядра имеют форму призмы, в вершинах которой размещены атомы углерода, а на ребрах — атомы водорода. При замещении водорода хлором вид призмы не меняется,

---

[1] Ann. Chim. Phys. (2), **72**, 407.

но если водород удалить без замены его другим элементом, то призма распадается на части, и соединение разлагается.

К призме могут присоединяться некоторые атомы или группы атомов в виде пирамид, или же призма может быть окружена этими атомами. Если их удалить, то первоначальная призма сохранится.

По Лорану все органические соединения содержат в себе четное количество атомов, а потому его формулы иногда оказываются удвоенными по сравнению с теми, которые приняты в настоящее время.

Следующая таблица, в которой представлены соединения, производные от этилена или маслородного газа [1], может служить иллюстрацией к системе Лорана. Принцип номенклатуры, применявшийся Лораном, был введен Дюма и Пелиго; его нетрудно понять.

Ethérène	C_4H_8
Hydrochlorate	$C_4H_8 + H_2Cl_2$
Chlorétherase	$C_4H_6Cl_2$
Hydrochlorate	$C_4H_6Cl_2 + H_2Cl_2$
Chlorétherèse	$C_4H_4Cl_4$
Hydrochlorate	$C_4H_4Cl_4 + H_2Cl_2$
Chlorétherise	$C_4H_2Cl_6$
Hydrochlorate	$C_4H_2Cl_6 + H_2Cl_2$
Chlorétherose	C_4Cl_8
Chloride ethérosique	$C_4Cl_8 + Cl_4$

Эти формулы имеют некоторое сходство с формулами этеринной теории, но они не имеют ничего общего с формулами теории радикалов, согласно которой радикалы всегда содержат в себе нечетное количество атомов.

Заслуживает внимания, что, как отмечает Ладенбург [2], молодой Жерар (Gerhardt), будущий сотрудник Лорана, показал, что эти формулы неверны. Уже Фарадей нашел,

---

[1] Ann. Chim. Phys. (2), **63**, 388.

[2] Entwicklungsgeschichte Chem., 162. Русский перевод „История развития химии", изд. Матезис, 1917.

что масло голландских химиков, лорановский hydrochlorate chlorétherase, под продолжительным действием хлора превращается в полуторахлористый углерод. Это показывает, что масло голландских химиков не содержит в себе хлористоводородной кислоты, „если не придерживаться нелепого взгляда, что хлор разлагает хлористоводородную кислоту, чтобы образовать из нее опять хлористоводородную кислоту“ [1].

[1] Gerhardt, Journ. pract. Chem, **15**, 17.

III

Теория типов Дюма. Бинарные формулы Берцелиуса. Нападки Либиха на французских химиков. Обратное замещение. Развитие теории радикалов. Либиховская теория многоосновных кислот. Жерар и Лоран. Унитарные формулы.

Дюма превратил теорию замещения в *теорию типов*, сформулировав в 1839 г. следующие основные положения [1]:

1. Элементы сложного тела могут во многих случаях замещаться эквивалентными количествами других элементов или сложных тел, играющих роль простых.

2. Если замещение происходит в соотношении эквивалент на эквивалент, то соединение после такого замещения сохраняет свой *химический тип*, и элемент или группа, вновь вступившие в соединение, играют в нем такую же роль, какую играл замещенный элемент.

Кроме химических типов, вроде уксусной $C_2H_4O_2$ и трихлоруксусной $C_2HCl_3O_2$ кислот, альдегида C_2H_4O и хлораля C_2HCl_3O, хлороформа $CHCl_3$, бромоформа $CHBr_3$ и иодоформа CHJ_3, Дюма и Реньо допускали существование молекулярных или *механических типов*. К ним они относили соединения, содержащие одинаковое количество эквивалентов, но обнаруживающие различные свойства, таковыми например считались алкоголь и уксусная кислота.

По мнению Дюма, свойства соединения обусловливаются главным образом расположением его частиц и в меньшей степени их природой. „Согласно Лавуазье, — говорит Дюма, — реакция соединения происходит при участии элемента, поддерживающего горение и соединяющегося с горящим элементом. На языке электрохимической теории это — соединение отрицательного элемента с положительным. Однако для

[1] Ann. Chem. Pharm., **33**, 179 и 259.

объяснения строения химических соединений в таком дуализме нет надобности. Мы могли бы сравнивать соединения с планетной системой и предполагать, что отдельные частицы тела удерживаются вместе благодаря их взаимному притяжению. Эти частицы, — говорит Дюма, — могут быть более или менее многочисленны, простые или сложные; в строении тела простая частица играет роль простой планеты, например Марса или Венеры, а сложная роль такой планеты, как земля с луной, или Юпитер со своими спутниками. Если в такой системе какая-нибудь частица замещается частицей другого рода, то равновесие сохраняется, и новое соединение обладает свойствами, сходными со свойствами первоначального тела, если только замещенные частицы и частицы их заместившие подобны одна другой. Если же частицы сильно отличаются друг от друга, то оба тела будут принадлежать к одной и той же механической системе, но по своим химическим свойствам они будут очень мало походить друг на друга“ [1].

Берцелиус не мог разделять подобных взглядов. Когда в 1835 г. Лоран опубликовал свои исследования действия хлора на нафталин, Берцелиус пытался в своем „Ежегоднике“ доказать, что лорановские соединения были не чем иным, как хлоридами различных углеводородов, а в следующем году, касаясь ядерной теории, он отзывается о ней, как о теории, о которой в отчете излишне упоминать. Однако, когда Дюма бросил Берцелиусу вызов, началась раздражительная полемика, продолжавшаяся целые годы.

В своем мемуаре о хлоруксусной кислоте Дюма писал: „Можно ли считать, что эти электрохимические понятия, эта специфическая полярность, приписываемая атомам простых тел, опираются на такие очевидные факты, что мы можем признать их вполне достоверными? Или если мы считаем их гипотезами, то способны ли они, по крайней мере, приспособляться к фактам, объяснять или предвидеть их с такой уверенностью, чтобы эти гипотезы получили широкое применение в химических исследованиях? Мы должны признать, что этого нет. При изучении неорганической природы мы имеем

[1] Ann. Chim. Phys. (2), 73, 73.

полезного и надежного проводника в лице изоморфизма — теории, опирающейся, как известно, на факты и мало согласующейся с электрохимической теорией.

„В настоящее время теория замещений играет в органической химии такую же роль, как изоморфизм — в неорганической; возможно, что когда-нибудь мы сможем опытным путем установить, что эти две основные теории тесно связаны между собою, будучи обусловлены одними и теми же причинами и допуская общее выражение.

„А пока из превращения уксусной кислоты в хлоруксусную а альдегида — в хлораль, из того факта, что водород этих веществ замещается хлором в равных объемах, без изменения их первоначальной природы, мы должны заключить:

„*Что в органической химии существуют определенные типы, которые сохраняют свой характер даже после того, как водород в них замещается равным объемом хлора, брома или иода*; иначе говоря, теория замещения покоится на фактах, на наиболее удивительных фактах органической химии“ [1].

Из войны, которую Берцелиус и его последователи вели против сторонников теории замещения, противники Берцелиуса вышли победителями. В основном их взгляды, принявшие более совершенную форму, получили перевес. Причиной послужило главным образом то, что, в то время как одна сторона должна была стать на путь создания множества новых, все более и более усложненных гипотез, другая принесла на поле битвы гораздо более действительное оружие — непрерывно возрастающий ряд новых открытий [2].

Берцелиус с самого начала понимал, что несут с собою взгляды Дюма, который открыто заявил, что теория замещений не совместима с электрохимической теорией и что последняя должна сдаться, так как она не сумела достаточно удовлетворительно предсказать свойства соединений. В представлении Берцелиуса падение электрохимической теории означало „разрушение целого химического здания в его теперешнем состоянии, и этот переворот произошел благодаря разложению

---

[1] Ann Chem. Pharm., **32**, 101.
[2] Kekulé, Lehrb., **1**, 69.

уксусной кислоты хлором под влиянием солнечных лучей. Поэтому не лишним будет пролить больше света на это соединение, оказавшееся столь роковым для целого химического сооружения“ [1]. Берцелиус пришел к заключению, что свойства уксусной и хлоруксусной кислот совершенно различны: первая содержит в себе радикал ацетил, между тем как вторая является соединением хлористого углерода со щавелевой кислотой ($C = 6$, $O = 8$) [2]:

Уксусная кислота $C_4H_3 \cdot O_3 + HO$.

Хлоруксусная кислота $C_2Cl_3 + C_2O_3 + HO$

В своем ответе Дюма говорит, что Берцелиус считал эти два соединения различными на основании неодинаковости их плотностей, запахов и точек кипения. Это, по мнению Дюма, ошибка, так как под главными свойствами следует подразумевать нечто совершенно другое, а именно — сходство химического поведения. Подобно тому, как трихлоруксусная кислота при нагревании со щелочью разлагается на угольную кислоту и хлороформ, этим же способом уксусная кислота может быть разложена на угольную кислоту и болотный газ, причем последний описанным путем был впервые получен искусственно. Хлороформ следует рассматривать как один из продуктов замещения болотного газа [3].

Для того чтобы объяснить состав многочисленных продуктов замещения, открытых к тому времени, Берцелиус вынужден был применять очень сложные формулы. Так, по его мнению, двухлористый эфир муравьиной кислоты (дихлорэтилформиат) $C_6H_4Cl_2O_4$ является соединением безводной муравьиной кислоты с формилхлоридом, безводной уксусной кислотой и ацетилхлоридом: $2C_2HO_3 + C_2HCl_3 + 2C_4H_3O_3 + C_4H_3Cl_3$, а полученный Малагути двухлористый эфир (тетрахлорэтилоксид) $C_4H_3Cl_2O$ состоит из безводной уксусной кислоты и ацетилхлорида: $C_4H_3O_3 + 2C_4H_3Cl_3$ [4].

[1] Ann. Chem. Pharm., 31, 113.

[2] Старые формулы, как здесь, так и в дальнейшем, напечатаны курсивом.

[3] Ann. Chem. Pharm., 33, 179 и 187.

[4] Ann. Chem. Pharm., 32, 77.

Эти и подобные им формулы не могли войти во всеобщее употребление. Когда Берцелиус послал свои статьи Вёлеру для перевода, Либих писал: „Берцелиус сражается за проигранное дело и, вопреки своей натуре, лишь одним пером... Я умоляю вас, дорогой Вёлер, вмешаться ради нашего старого и весьма уважаемого друга, чтобы он по нашей вине не стал посмешищем. Страшно подумать, что должно наступить время, когда мы будем в состоянии только в прошлом видеть истину, а будущее считать лишь мыльными пузырями и иллюзией, когда несмотря на все наше могущество, мы должны цепляться за то, что имеется, потому что мы не в силах дольше не отставать; а все же колесо времени не может остановиться. Но если вы настаиваете, то статья будет напечатана“ [1].

В примечании к первой статье Берцелиуса Либих говорит, что он не может разделять взглядов Берцелиуса, так как они опираются на множество гипотетических предположений, лишенных каких бы то ни было доказательств.

„В неорганической химии, — говорит Либих, — обнаружено замечательное явление, заключающееся в том, что марганец в марганцовом соединении может быть замещен хлором без изменения характера соединения, образуемого марганцовой кислотой с основаниями. Вряд ли известно большее несходство между элементами, чем то, которое имеет место между химическими свойствами хлора и марганца. Эти факты неоспоримы; мы должны принимать их так, как они есть; хлор и марганец могут замещать друг друга в некоторых соединениях, не изменяя этим характера соединения. Я не могу представить себе, почему подобное поведение нельзя допустить для других тел, например для хлора и водорода, и, почему, в самом деле, концепция Дюма не в состоянии дать ключ к пониманию многих явлений органической химии“ [2].

„Много лет тому назад, — продолжает Либих, — Берцелиус обратил внимание на аналогию, существующую между органическими и неорганическими соединениями. Он первый стал

---

[1] Liebig und Wöhler's, Briefwechsel, 1, 147.

[2] Ann. Chem. Pharm., **31**, 119.

рассматривать органические кислоты, эфир и т. д. как окислы сложных радикалов, и этот взгляд послужил путеводной звездой в лабиринте, в котором никто не нашел бы дороги. Мы не можем и не должны отказываться от этого надежного проводника в тех случаях, когда он освещает путь и разъясняет неизвестное; но если органические соединения в некотором отношении сходны с неорганическими, все же во многих отношениях они отличаются от них, обладая особенностями, которые нам остается лишь признать, поскольку мы не в состоянии объяснить их. Таким образом мы приходим к новым взглядам, и наши понятия расширяются и совершенствуются. Поэтому мы следуем принципам неорганической химии лишь до некоторого предела, но там, где эти принципы оставляют нас, где вместо того, чтобы уменьшать трудности, они порождают их, — за этим пределом мы нуждаемся в новых принципах. В этом заключается единственная причина расхождения наших взглядов“ [1].

С другой стороны, Либих нападал и на французских химиков и в первую очередь на Дюма, который зашел в своих выводах слишком далеко, предположив, что даже углерод следует закону замещения. Основываясь на наблюдениях Вальтера (Walter), который нашел, что при нагревании камфарной кислоты $C_{10}H_{16}O_4$ с серной кислотой она превращается в сульфокамфарную кислоту $C_9H_{16}SO_6$, Дюма заключил, что при ее образовании один атом углерода замещается двуокисью серы, а потому он писал ее формулу в таком виде: $C_9(SO_2)H_{16}O_4$ [2].

В 1840 г. в Annalen Либиха появилось якобы датированное из Парижа письмо, в котором химические круги информировились о том, что автору письма удалось заменить хлором в уксуснокислом марганце не только водород, но и металл, и даже углерод и кислород, и что полученное вещество, хотя и состояло исключительно из хлора, все же обнаруживало будто бы все характеристические свойства первоначальной соли.

---

[1] Ann. Chem. Pharm., 32, 72.

[2] Однако Дюма никогда к этому предмету не возвращался.

„Хотя я знаю, — продолжал автор письма, — что при обесцвечивающем действии хлора имеет место замещение водорода хлором и что вещества, которые теперь белят в Англии, по законам замещения сохраняют свой характер, я думаю, тем не менее, что открытие замещения углерода хлором, атом на атом, принадлежит мне".

В примечании к письму говорится: „Я только что узнал, что в магазинах Лондона уже продаются материи, сотканные из хлора. Они охотно раскупаются больницами и употребляются предпочтительно перед всеми другими материями для изготовления ночных колпаков, кальсон и т. п.".

Первоначально думали, что автором этого письма [1], подписанного S. C. H. W i n d l e r*, был Либих, который мог весьма искусно обращаться с оружием сатиры. Но впоследствии было найдено, что мысль написать это письмо принадлежала другу Либиха Вёлеру, который 10 февраля 1840 г. писал Берцелиусу: „Суетливость и болтовня химиков, вечные разговоры о замещениях доводят до тошноты. А сколько положений... суть только догадки, только голые утверждения, и все же, несмотря на это, их считают фактами. Я открыл один из наиболее блестящих фактов органической химии. Я подтвердил теорию замещений необычайно замечательным и совершенно неожиданным способом. Только теперь можно оценить истинное значение этой знаменитой и величественной теории. Это — событие небывалое и не имеющее себе подобных в истории химии".

Далее он утверждает, что, введя на солнечном свете хлор в раствор уксуснокислой меди, он получил, как и следовало ожидать, медную соль хлоруксусной кислоты Дюма. При нагревании последней в струе сухого хлора из нее выделялся кислород, причем получалась желтоватая масса, состоящая из хлорномедной соли хлоруксусной кислоты. Обрабатывая эту массу хлором, удалось заместить в ней хлором металл, в результате чего получился хлоруксусный хлор, кристаллизующийся в виде маленьких, блестящих золотисто-желтых призм. Однако это еще не был окончательный продукт, так

[1] Ann. Chem Pharm., 33, 308.

как при двухнедельной обработке его водного раствора хлором получалась угольная кислота, а при охлаждении жидкости до 2° из нее выделялись кристаллы, имевшие все свойства гидрата хлора. „Таким образом это — самое полное замещение, когда-либо наблюдавшееся; полученное вещество есть гидрат уксусномедной соли, в котором все элементы замещены хлором. — Но довольно об этих нелепостях“.

В другом письме Вёлер объясняет, как случилось, что вышеуказанное письмо было напечатано. Вёлеру как-то пришла в голову мысль послать Либиху шутливое письмо, якобы написанное из Парижа. При этом он вовсе не думал, что Либих будет так опрометчив, что опубликует его. Либих же, получив это письмо, изменил его, добавил несколько острот и напечатал в своих Annalen [1].

Теперь быстро возрастало количество фактов, доказывавших правильность теории замещения, поскольку речь шла о замещении водорода и о том, что продукты этого замещения обладают характеристическими свойствами первоначального вещества. Еще более важное открытие заключалось в том, что эти продукты при помощи обратного замещения могут быть вновь превращены в исходное вещество. Мельсенс (Melsens) в 1842 г. нашел, что под действием амальгамы калия на водный раствор трихлоруксусной кислоты хлор последней полностью замещается водородом, причем снова образуется уксусная кислота [2].

Однако эти и подобные им факты не могли поколебать убеждений Берцелиуса.

„Если мы вспомним, — говорит он, — разложение уксусной кислоты хлором в хлоруглещавелевую кислоту, то представится возможным другой взгляд на строение ацетиловой кислоты, согласно которому она могла бы быть щавелевой кислотой, связанной в пару с другой группой, причем этой второй половиной служит C_2H_3, подобно тому, как C_2Cl_3 составляет вторую половину хлоруглещавелевой кислоты. Следовательно действие хлора на ацетиловую кислоту заключалось бы в пре-

[1] Bruchstücke aus den Briefen Wöhler's an Berzelius, 48, Berlin (1884).
[2] Ann. Chem. Phys. (3), 10, 233.

вращении партнера C_2H_3 в C_2Cl_3 [1]. Поэтому формулу уксусной кислоты Берцелиус писал так: $C_2H_3 + C_2O_3 + HO$. Подобным же образом он писал формулы других веществ, способных претерпевать замещение; все они, по его мнению, содержат в себе связь (copula) [2], состоящую из углерода и водорода, причем только последний может замещаться хлором и пр.

В 1845 г. Гофман открыл замещенные анилины, обладающие подобно самому анилину основными свойствами, но в ослабленной степени в соответствии с количеством замещенного водорода. Гофман говорит, что из его наблюдений с несомненностью вытекает, что бром и хлор могут играть в органических соединениях роль водорода, перенося свой электроотрицательный характер в новые соединения, причем этот электроотрицательный характер проявляется в соединениях тем в большей степени, чем больше атомов водорода замещено галоидами.

„Автор, кажется, окончательно доказал, — говорит Либих, — что химическая природа соединения обусловливается не природой содержащихся в нем элементов, как это предполагала электрохимическая теория, но исключительно расположением этих элементов“ [3].

На это Берцелиус отвечал, что все органические основания являются парно-связанными аммиаками, так что например анилин, имеет формулу $C_{12}H_4, NH_3$, а хлористый анилин — $C_{12}H_3Cl, NH_3$; оба эти соединения содержат в себе аммиак в качестве основной части; состав же второй половины не играет существенной роли. Берцелиус был настолько убежден в истинности своего взгляда, что он не мог себе представить, как можно придерживаться другого мнения. Но он не заме-

---

[1] Lehrb, 5-е изд., стр. 460—709. Этот взгляд никогда не был общепринятым и впоследствии его почти оставили, но затем он опять был воскрешен в новом и улучшенном виде. Мы пишем теперь формулу уксусной кислоты в виде $CH_3 \cdot CO_2H$, т. е. рассматриваем ее как соединение метила с карбоксильной группой или с половиной молекулы щавелевой кислоты. Указанный пример показывает, что развитие химии происходит по закону диалектики.

[2] Этот термин впервые применил Жерар, но в другом смысле, как об этом будет речь ниже.

[3] Ann. Chem. Pharm., **53**, 1.

чал, что он сам становится на точку зрения теории замещений. В восторге по поводу своего открытия он совершенно забыл, что первоначальной целью его оппозиции была борьба с лорановскими взглядами, согласно которым хлор может замещать водород и брать на себя его функции. То, что раньше казалось абсурдом, стало теперь „удивительно ясным и простым". С этого момента борьба Берцелиуса против теории замещения начинает ослабевать. В письме к Либиху от 8 января 1841 г. Вёлер говорит: „Берцелиус пишет: „Я теперь в таком возрасте, когда приходят на память лишь воспоминания прошлых лет, но совсем забывается то, что было вчера или третьего дня. Поэтому я гожусь лишь для таких простых исследований, которые могут быть закончены в продолжение нескольких дней и которые не требуют от меня припоминания сложных деталей". Какое печальное признание!" [1].

Развивая в 1827 г. электрохимическую теорию, Берцелиус писал:

„Привычка к определенному мнению часто ведет к полному убеждению в его правоте. Она скрывает от нас его более слабые стороны и делает нас неспособными подвергнуть его испытанию".

Это как раз случилось с самим Берцелиусом в 1845 г. Его формулы становились все более и более сложными; он вынужден был ввести бесконечное множество крайне гипотетических радикалов, и после его смерти (1848) его последователям стоило огромных трудностей перестроить радикалы по-новому из его „copulae" [2].

Тем временем теория радикалов сделала значительные успехи. Так например Бунзен в своих классических исследованиях какодиловых соединений показал, что они содержат в себе радикал AsC_2H_6, обладающий всеми свойствами металла и способный существовать в свободном состоянии. По Бунзену этот радикал даже в своих мельчайших деталях играет роль простого электроположительного элемента, являясь подлинным органическим элементом [3].

---

[1] Liebig und Wöhler's, Briefwechsel.

[2] Kekulé, Lehrb., 1, 75.

[3] Ann. Chem. Pharm., **42**, **37**,

Начиная с 1848 г. Кольбе (Kolbe) и Франкланду (Frankland) удалось получить ряды углеводородов, которые как по способу их образования, так и по их эмпирическим формулам, причислялись к свободным алкогольным радикалам.

С другой стороны, Деберейнер (Döbereiner) показал, что щавелевокислый аммоний при нагревании разлагается на воду и циан, а муравьинокислый аммоний дает при этом синильную кислоту, которая при нагревании с едким кали снова превращается в муравьиную кислоту. Последняя, согласно Кольбе и Франкланду, является парным соединением щавелевой кислоты с водородом, между тем как в уксусной кислоте и ее гомологах роль водорода играют алкогольные радикалы. В случае, если бы эта гипотеза была верна, то уксусную кислоту можно было бы получить, нагревая цианистый метил с едким кали; это и было подтверждено экспериментом. Подобным же путем Кольбе и Франкланду удалось получить из цианистых алкогольных радикалов ряд других жирных кислот [1].

Кольбе пытался разложить уксусную кислоту гальваническим током, ожидая получить на положительном полюсе угольную кислоту как продукт окисления щавелевой кислоты, а на отрицательном полюсе — соединение метила с водородом, т. е. болотный газ. „Однако ожидаемое разложение не происходило; тем не менее, как показали дальнейшие опыты, полученные результаты были весьма интересны; они заслуживают тем большего внимания, что открывают перспективу получения важных сведений относительно состава органических соединений при помощи электролиза".

В опытах Кольбе на отрицательном полюсе выделялся лишь водород, а на положительном — смесь угольной кислоты с газом, имевшим состав метила. По мнению Кольбе эта смесь получалась под действием кислорода на метилщавелевую кислоту [2].

Либих предсказал, что алкогольные радикалы будут выделены из их иодидов под действием калия. Воспользовав-

---

[1] Ibid., **65**, 288.

[2] Ann. Chem. Pharm., 69, 279.

шись для этой цели цинком, Франкланд получил эти радикалы, и в то же время открыл весьма важные цинковые соединения их.

Эти открытия восторженно приветствовались приверженцами теории радикалов, и хотя впоследствии было доказано, что найденные Франкландом углеводороды не были свободными радикалами, все же исследование их значительно содействовало развитию органической химии.

Старый вопрос о том, может ли радикал содержать в себе кислород, продолжал обсуждаться попрежнему. Берцелиус отвечал на него отрицательно, считая, как и в 1843 г., подобный взгляд столь же не приемлемым, как и допущение, что сернистая кислота является радикалом серной кислоты, или перекись марганца — радикал марганцевой кислоты. „Окисел не может быть радикалом. Понятие заключающееся в термине „радикал", предполагает, что это слово обозначает такое тело, которое в окисле соединено с кислородом".

Введение теории замещения в теорию радикалов привело к понятию о замещенных радикалах. Если хлор может замещать собою водород, не изменяя в основном свойств соединения, то почему не допустить наличия такой же способности и у кислорода? В теории радикалов никогда не было недостатка в гипотезах, и некоторые из ее приверженцев даже допускали, что при замещении водорода хлором или, наоборот, электрохимические свойства обоих элементов, или, по крайней мере, одного из них, подвергаются изменению.

Дальнейшее развитие теории замещения и теории типов привело к более точному определению „продукта замещения" и более ясному пониманию терминов: *эквивалент*, *атом* и *молекула*.

Согласно дуалистической теории средняя соль обладает очень простым составом. Она состоит из одного „атома" основания, соединенного с одним „атомом" кислоты. Основанием является металлический окисел, который, как правило, считался состоящим из одного атома металла, соединенного с одним атомом кислорода. Что касается кислоты, то ее считали неметаллическим окислом, содержащим в себе один атом неметаллического элемента. Так, основанием соды счи-

тали NaO, а кислотой серной кислоты — SO_3; поэтому сернокислому натрию приписывали состав $NaO \cdot SO_3$. Подобным же образом сернокислый кальций представляли в виде $CaO \cdot SO_3$. Соединение SO_3 с водой, т. е. то, что мы теперь называем серной кислотой, рассматривалось как гидрат истинной кислоты SO_3 и изображалось в виде $SO_3 \cdot HO$. На этом же основанием кислый сернокислый калий определяли как $KO \cdot SO_3 + SO_3HO$, т. е. считали его гидратизированной кислой солью серной кислоты, или бисульфатом калия.

Подобное простое изображение состава солей было не применимо в случае фосфорной кислоты. Грахам (Graham) показал, что существуют три различные фосфорные кислоты и что разница между ними заключается в неодинаковом отношении количества кислорода их солей. Отношение количества кислорода в основании к количеству кислорода в кислоте равняется 3:5 в солях ортофосфорной кислоты, 2:5 — в солях пирофосфорной кислоты и 1:5 — в солях метафосфорной кислоты. Таким образом была введена идея „основности" кислот. Еще более важным был вывод, что в солях ортофосфорной кислоты вода может играть роль основания. Было найдено, что обыкновенный фосфорнокислый натрий $2NaO \cdot PO_5 \cdot 25HO$, теряя 24/25 своей воды при температуре кипения последней, все еще сохранял свои химические свойства. Но с потерей последнего атома воды при весьма высокой температуре получилась соль (пирофосфорной кислоты) с совершенно другими химическими свойствами. На этом основании Грахам полагал, что последний остающийся в соли атом воды определяет химический характер соли и играет в ней, по существу, роль основания. Такой взгляд очень просто объяснил непонятный до этого факт, что обыкновенный фосфорнокислый натрий давал с азотнокислым серебром соль состава $3AgO \cdot PO_5$ и свободную азотную кислоту. Согласно Грахаму, мы должны для солей ортофосфорной кислоты написать следующие формулы:

фосфорная кислота	кислые соли	средняя соль
$PO_5 \cdot 3HO$	$PO_5 \cdot 2HO \cdot NaO$ $PO_5 \cdot HO \cdot 2NaO$	$PO_5 \cdot 3NaO$

Вода, содержащаяся в кислых солях, по мнению Грахама, резко отличается от той воды, которую соль свободно присоединяет при кристаллизации; она играет роль „конституционной“ воды.

Примерно в то же время между Берцелиусом и Либихом имел место спор по поводу формулы лимонной кислоты и ее солей, а в 1838 г. Либих [1] опубликовал свой известный мемуар относительно состава органических кислот. В нем Либих развил идею Грахама об основности кислот и применил ее к большому числу органических кислот, показав что подобно фосфорной кислоте они могут соединяться с одним, двумя и тремя эквивалентами основания. Кроме того он дал критерий для определения основности кислоты — многоосновная кислота есть та, которая способна давать соли, содержащие более одного основания. Так например обыкновенный фосфорнокислый натрий $PO_5 \cdot 2NaO \cdot HO$ при соединении с едким кали дает $PO_5 \cdot 2NaO \cdot KO$, а виннокаменная кислота образует виннокислый калий-натрий $C_8H_4O_{10} \cdot KO \cdot NaO$.

Этот критерий, который мы теперь считаем ошибочным, привел Либиха к некоторым затруднениям. Так например кислая серонатриевая соль $SO_3 \cdot NaO + SO_3 \cdot HO$, соединяясь с едким кали, давала не двойную соль, но отдельно кристаллизующиеся сернокислый калий и сернокислый натрий. Поэтому Либих вынужден был считать серную кислоту одноосновной кислотой, а кислую сернонатриевую соль рассматривать как соль совершенно другого рода, чем обыкновенный фосфорнокислый натрий. Несмотря на это, исследования Либиха получили широкое применение в учении об основности.

До сих пор мы говорили лишь о кислородных кислотах. Однако нужно помнить, что как только была выяснена элементарная природа хлора и установлено отсутствие кислорода в соляной кислоте, так все кислоты были разделены на два класса — кислородные кислоты и бескислородные в зависимости от того, содержат ли они в себе кислород или не содержат. Против подобной классификации возражал еще

[1] Ann. Pharm, **26**, 113.

Дэви (Davy), отрицая правильность приписывания какому-нибудь элементу „окислительных" свойств. Он указывал на то, что как в бескислородных кислотах, так и в гидрированных кислородных кислотах хлора и иода водород занимает место, соответствующее месту металла в солеобразных производных. Этого же взгляда придерживался и Дюлонг (Dulong), рассматривая кислоты как соединения водорода с некоторыми элементами или группами элементов. Но подобная теория, предполагавшая существование таких групп, как SO_4, NO_6 и т. д., считалась совершенно не совместимой с дуалистической теорией и, встретив сильное противодействие, сошла со сцены. Теперь же она была вновь воскрешена Либихом, который показал, что аргумент Дэви относительно аналогии между составом кислот и солей можно распространить также и на сероводород, сернистую и серную кислоты, фосфористый водород, фосфористую и фосфорную кислоты, и что вообще кислоты можно рассматривать как соединения водорода, в которых этот элемент может замещаться металлом, образуя соли. Он говорит:

„Тела, известные теперь под названием ангидридов кислот, приобретают свойство образовывать соли с металлическими окислами в большинстве случаев лишь при соединении с водой; они представляют собою соединения, распадающиеся лишь при высокой температуре.

„Когда кислота соединяется с окислом металла, то обыкновенно водород выделяется в виде воды. Если речь идет о составе нового соединения, то совсем несущественно, как мы представляем себе образование этой воды; во многих случаях она может получаться путем восстановления окисла, в других — за счет элементов кислоты; но в каких случаях имеет место то или другое — мы не знаем.

„Нам известно, что при обыкновенной температуре без воды ни одна соль образоваться не может и что состав соли аналогичен составу тех водородных соединений, которые мы называем кислотами".

Либих показал, что многие органические кислоты следует отнести к числу бескислородных и что, хотя этот взгляд нельзя распространить на неорганические кислоты, так как

это потребовало бы введения большого числа гипотетических радикалов, не известных в свободном состоянии, наподобие SO_4, „это возражение в органической химии не имеет существенного значения; все органические кислоты, за исключением двух или трех, являются как раз такими гипотетическими телами; они так же неизвестны, как и те радикалы, к которым приводит теория Дэви. Безводные кислоты — щавелевая, уксусная[1] и т. п. суть простые понятия: так называемые безводные органические кислоты потеряли свою способность при насыщении“.

Заметив в заключение, что понимание органических кислот как кислот бескислородных дало ему возможность проникнуть в их состав, Либих добавляет: „Мы имеем право спросить: следует ли этот взгляд считать истинным потому, что он способен привести к открытиям? Ответить нелегко; испытывая и применяя новую теорию, мы должны заботиться о том, чтобы не быть подкупленными даваемыми ею результатами. Всякая точка зрения требует проверки для своего подтверждения. А это ведет к экспериментам, к работе. Лишь в процессе работы мы всегда уверены в том, что сделаем открытие, независимо от того, откуда мы исходили“.

Теория бескислородных кислот не заменила старой теории, но воскресила ее в новом виде.

Теория многоосновных кислот получила дальнейшее развитие в работах Лорана и Жерара, чьи имена навсегда останутся не отделимыми друг от друга в истории нашей науки. С неукротимым упорством работали они над достижением великой цели: устранением старых, неправильных взглядов на состав органических соединений и заменой их новыми взглядами, более соответствующими фактам. Своими остроумными соображениями по поводу относительных весов атомов и молекул они впервые точно определили эти термины, и почти каждый из применявшихся ими аргументов остается в силе до сих пор. Развив взгляды Либиха и переработав их, Лоран

[1] Либих конечно имел в виду $C_2H_2O_4—H_2O$, или C_2O_3 и $C_2H_4O_2—H_2O$, илиC_2H_2O в соответствии с $H_2SO_4—H_2O$, или SO_3 и другими безводными неорганическими кислотами, как тогда их называли.

и Жерар заняли первое место в создании современной химической системы.

По Жерару двуосновной кислотой является такая кислота, которая образует кислые или двойные соли с каким-нибудь основанием, или содержит в себе два или более атома водорода, способных замещаться металлом. Но наиболее характерное свойство такой кислоты Жерар нашел в том, что она может образовать несколько сложных эфиров, если в ней атомы водорода один за другим замещать алкогольным радикалом. В качестве еще одного характеристического свойства многоосновной кислоты Лоран указал на то, что она может образовать два или большее число амидосоединений.

Жерар и Лоран изображали формулы солей и эфиров, считая эти соединения принадлежащими к тому же типу, как и сама кислота. Пользуясь все еще старыми эквивалентными весами, они писали следующие формулы:

Серная кислота	$H_2S_2O_8$
Средняя калиевая соль	$K_2S_2O_8$
Кислая калиевая соль	KHS_2O_8
Средний эфир	$(C_4H_5)_2S_2O_8$
Кислый эфир	$(C_4H_5)HS_2O_8$

Мы находим здесь одну из первых попыток установить относительные веса различных молекул посредством соответствующего истолкования сходного химического явления.

Этот метод обыкновенно применялся Лораном. Он показал например, что молекула хлора должна состоять из двух атомов, так как, наблюдая действие его на органические соединения, мы всегда обнаруживаем, что при этом в реакцию вступают 2, 4, 6 и т. д. атомов. К тому же заключению Лоран пришел, сравнивая действие хлора с действием органических хлоридов, например, хлористого циана, хлористого бензоила и других, которые при определенных условиях подвергались аналогичным изменениям, показывая этим, что если молекулы хлоридов могут делиться на две части, то то же самое должно иметь место и для самого хлора.

С другой стороны, Жерар обосновал эти положения на основании закона Авогадро, согласно которому равные объ-

емы различных газов при одинаковых температуре и давлении содержат одинаковые количества молекул. Таким образом можно было легко установить относительные молекулярные веса газообразных или легко улетучивающихся веществ, а следовательно и их истинные атомные веса, если только условиться определять молекулу как наименьшее количество элемента, или соединения, существующее в свободном состоянии, а атом — как наименьшее количество элемента, имеющееся в молекуле. В то же время, исходя подобно Лорану из химических аналогий, Жерар пришел к выводу, что применявшиеся до тех пор атомные веса кислорода, серы, углерода и т. д. должны быть удвоены, и что молекулы водорода, кислорода и других элементов состоят из двух атомов.

Деятельность и заслуги этих двух ученых настолько мало признавались при их жизни, что только живший довольно долго Жерар увидел всеобщее одобрение их взглядов.

Когда в 1843 г. Жерар предложил удвоить атомные веса кислорода, серы и углерода, Берцелиус нашел это предложение столь абсурдным, что даже не счел нужным упомянуть о нем в своем „Ежегоднике“ (Jahresbericht).

Чтобы подвести прочную основу под свои теории, Лоран и Жерар произвели множество важных исследований. Но результаты этих исследований встречали весьма невысокую оценку, когда они были правильны, и, наоборот, очень строго осуждались, если они оказывались ошибочными. Несомненно, что, рассматривая множество фактов с единой точки зрения, Лоран и Жерар при всем их большом таланте иногда сбивались с истинного пути; некоторые из их утверждений покоились больше на теоретических рассуждениях, чем на экспериментальных фактах; поэтому их взгляды слишком часто отвергались как запутанные или ненаучные. Особенно сильно нападал на них Либих. Лоран и Жерар ему возражали, но, будучи совершенно уверены в истинности своих взглядов, они недостаточно внимательно относились к мнению противника, а потому их возражения были так же необдуманны, как и нападки[1].

[1] Ann. Chem. Pharm., **57**, 93, 388; **58**, 227.

Раздражительный тон, в котором они осуждали старые взгляды, и самоуверенность, с которой они выставляли свои собственные убеждения, были слишком оскорбительны, а потому отношение к этим двум крупнейшим химикам было таково, что о нем теперь больно вспоминать[1].

Для того чтобы удержать химию свободной от всяких вымыслов, Лоран и Жерар сначала применяли только эмпирические формулы или формулы, выражающие лишь состав молекулы, потому что, по выражению Лорана, приверженцы теории радикалов превратили химию в науку о несуществующих телах. В ответ на сатиру Либиха по поводу теории замещения Лоран оповестил о вновь открытом радикале, названном им *эврицен* (εὖ — прекрасный; ῥίζα — корень); этот радикал, по утверждению Лорана, выполнял все функции радикала и тем не менее был не чем иным, как перекисью водорода. Когда мы теперь вспоминаем об этой полемике и спорах, то они кажутся нам довольно странными. Берцелиус иронизировал по поводу понятия радикалов, содержащих кислород, указывая, что мы в таком случае могли бы рассматривать и двуокись серы как радикал серной кислоты. Но в настоящее время мы как раз и придерживаемся подобного взгляда, считая серную кислоту соединением двуокиси серы или сернистого газа SO_2 с двумя полумолекулами перекиси водорода, или с двумя гидроксилами HO; эти группы удовлетворяют всем условиям сложного радикала согласно определению Либиха.

Применение эмпирических, или *унитарных*, формул, как они были названы в противоположность *бинарным*, или дуалистическим, формулам Берцелиуса, явилось продвижением вперед, так как теперь всякое соединение, содержащее более двух элементов, представлялось химически целым, а не считалось составленным из различных частей, каждая из которых представляла замкнутую группу атомов. Теперь легко можно было обнаруживать общие черты сходных соединений и сравнивать между собою факты, вместо того чтобы рассматривать их через обманчивые очки унаследованных гипотез[2].

---

[1] Kopp, Entwicklung Chem. neu. Zeit., 628.
[2] Kekulé, Lehrb. **1**, 84.

Некоторые группы соединений теперь можно было классифицировать с единой точки зрения, а их состав выражать общей формулой вида $C_mH_nO_0$. Благодаря этому химические изменения, которым подвергались члены групп, можно было представить общими уравнениями наподобие тех, какие применяли Лоран и Жерар и которые раньше служили предметом насмешек как химическая алгебра.

Применение унитарных формул имело однако недостаток; они не выражали отношений различных соединений друг к другу так ясно, как это давали формулы, основанные на теории радикалов. Поэтому Лоран и Жерар применяли так называемые синоптические формулы, в которых группа атомов, остающихся соединенными вместе на протяжении многих превращений, писалась отдельно или выражалась символом. Такие формулы имели иногда сходство с формулами теории радикалов, а иногда — с формулами ядерной теории; единственной целью их было представить возможно яснее взаимные отношения между различными телами.

IV

Введение радикалов в типы. Взгляды Либиха на радикалы. Теория остатков. Открытие сложных аммиаков Вюртцем и Гофманом. Тип воды Вильямсона. Жераровская теория типов. Уплотненные типы. Парные соединения. Начало теории валентности.

Следующим крупным успехом в развитии химии было введение радикалов в типы, приведшее к постепенному слиянию этих двух теорий. Уже Дюма обращал внимание на то обстоятельство, что не только элементы, например хлор, могут замещать водород в соединениях, но что эту же роль могут выполнять группы атомов, например NO_2, которые поэтому заслуживают название сложных радикалов. На эту же точку зрения стал в 1839 г. и Жерар, но в противоположность взглядам приверженцев теории радикалов он не допускал, чтобы такая группа могла образовать нечто химически целое или что она является конечной составной частью соединения. Против последнего взгляда возражал еще Либих, который в 1835 г. писал: „Мы можем надеяться, что недалеко то время, когда представление о неизменяющихся радикалах потеряет в органической химии всякое значение“[1]. В следующем году, излагая свои взгляды более полно, он говорит: „В органической химии недавно стала господствовать идея о неизменяющихся радикалах; я уже высказал мнение, что мы не можем применять ее ко всем органическим соединениям. Поскольку мы никогда не можем получить серную или фосфорную кислоту из вещества, не содержащего ни серы, ни фосфора, то я считаю, что получение растительных кислот не требует предварительного образования радикала. Как муравьиная, так и уксусная кислоты получаются при крайне разнообразных условиях, которые сами по себе полностью исключают поня-

[1] Ann. Chem. Pharm., 14, 166.

тие о радикале. Я думаю, что бензойная кислота может быть образована без того, чтобы ее радикал бензоил был предварительно приведен к виду высшего окисла. Но раз компоненты соединились, образовав сложное соединение, то мы должны предположить, что в нем элементы расположены одинаковым образом, независимо от того, как было образовано соединение. Мы никогда не согласимся допустить, что окись углерода приобретает резко выраженные кислотные свойства от соединения с водой. Из окиси углерода и воды мы получаем одну из наиболее сильных кислот; но невозможно допустить, чтобы муравьиная кислота содержала воду как таковую. В этом смысле мы всегда будем говорить о радикалах муравьиной кислоты, уксусной кислоты, бензойной кислоты, а если мы пожелаем установить теорию образования уксусной кислоты из алкоголя или бензойной кислоты из масла горьких миндалей, то мы должны отбросить всякую точку зрения, если она не исходит в первом случае от альдегида, а во втором — от бензоила"[1].

Вопрос о том, является ли эфир окислом этила или соединением маслородного газа с водой, в 1839 г. еще не был окончательно решен. Дюма и Булле показали, что вторая гипотеза позволяет сравнивать производные алкоголя с соединениями аммиака (стр. 61). По этому поводу Либих писал: „Если мы сравним с нашей теперешней точки зрения соединения аммиака с соединениями эфира, то мы заметим, что противоположные взгляды были в основном тождественны. Мы сражались друг с другом, так как не могли условиться относительно интерпретации явлений. Если мы будем считать *амид* неизменяющимся радикалом аммиачных соединений, а *ацетил* — исходным веществом соединений эфира, то обе группы соединений примут один и тот же вид".

Соединения обеих этих групп различаются лишь постольку, поскольку ацетил обладает свойством давать кислоты, между тем как у аммиака это свойство отсутствует. Если мы обозначим через Ad соединение N_2H_4 — амид, а через Ac, соединение C_4H_6 — ацетил, то мы будем иметь:

[1] Ann. Chem. Pharm., 18, 323.

Соединения ацетила

$Ac = C_4H_6$	ацетил
AcH_2	маслородный газ
AcH_4	этил
AcH_4O	эфир
AcH_4Cl_2	хлористый этил
$AcH_4O + 1$ атом кислоты	соли окисла этила

Амидосоединения

$Ad = N_2H_4$	амид
AdH_2	аммиак
AdH_4	аммоний
AdH_4O	окись аммония
AdH_4Cl	хлористый аммоний
$AdH_4O + 1$ атом кислоты	Соли окиси аммония

Существует также много других примеров. Таковы

хлористый ацетил	$AcCl_2$
уксусная кислота	$AcO + O_2$
водная уксусная кислота	$AcO + O_2 + H_2O$

В заключение Либих говорит: „Вышенаписанные формулы не нуждаются в объяснении; они были приведены для того, чтобы показать удивительное сходство между соединениями эфира и соединениями аммиака и указать, почему многие химики считали маслородный газ первым членом соединений эфира. Легко видеть, что обе теории, раньше противоречившие друг другу, имеют под собой с этой точки зрения одно и то же основание, и вопрос о том, какая из них является истинной, разрешился сам собой“[1].

В том же году Жерар опубликовал свои взгляды относительно процессов, имеющих место при замещении элемента группой атомов. Это явление он рассматривал не как замещение, а как объединение двух остатков в единое целое, а не в расчлененное бинарное соединение. Группы атомов, носившие до тех пор название сложных радикалов, Жерар назвал le reste или le restant (остаток) и развил впоследствии свою *теорию остатков* (théorie de résidus). Согласно этой теории остаток может иметь состав сложного радикала, но

[1] Ann. Chem. Pharm., **30**, 138.

в соединении он находится не в виде радикала. Теория радикалов рассматривала азотнокислый этил как соединение безводной азотной кислоты с окисью этила; выраженная через эквиваленты, его формула имела вид $C_4H_5O \cdot NO_5$. Азотнокислый этил образуется под действием азотной кислоты на алкоголь по уравнению:

$$C_2H_6O + HNO_3 = C_2H_5NO_3 + H_2O.$$

По Жерару эта реакция заключается в том, что одно из соединений выделяет атом водорода, а другое — остаток OH, которые, соединяясь, дают воду, между тем как другие остатки при соединении друг с другом образуют азотнокислый этил.

Под действием аммиака на хлористый бензоил мы получаем бензамид; эту реакцию Жерар выражал уравнением:

$$Cl(C_7H_5O) + NH_3 = NH_2(C_7H_5O) + ClH.$$

При нагревании бензамида с едким кали он превращается в калийную соль бензойной кислоты (бензоат калия):

$$NH_2(C_7H_5O) + KOH = KO(C_7H_5O) + NH_3.$$

При этом каждая молекула расщепляется на две части, и образовавшиеся остатки соединяются между собою так, что происходит *взаимное разложение* или *двойной обмен*. Подобным же образом следует представлять себе механизм почти всех и даже наиболее простых химических реакций, например реакцию образования соляной кислоты из водорода и хлора, причем каждая молекула сперва разлагается на две части, а получившиеся остатки затем соединяются вместе.

„Я называю радикалами, или остатками,—говорит Жерар,— элементы всякого тела, которые могут быть переведены в другое тело при помощи двойного разложения, или сходной с ним реакции. Следовательно, хлористый бензоил, бензойная кислота и бензамид содержат в себе радикал C_7H_5O (бензоил), а аммиак, вода, едкое кали — радикал H (водород)".

Разобрав этот вопрос более подробно, Жерар добавляет: „Из этого видно, что в противоположность взглядам большинства химиков я употребляю термин радикал в смысле отношения, а не в смысле изолированного тела, или тела, которое может быть изолировано".

Поэтому Жерар проводит различие между радикалом водородом и газообразным водородом, между радикалом хлором и газообразным хлором. Эти элементы получаются в свободном состоянии при помощи двойных разложений и могут снова принимать участие в подобном разложении, так же как и бензоилгидрид или хлористый бензоил[1].

Жераровская концепция радикалов скоро вытеснила старые взгляды, а введение ее в теорию типов привело к слиянию обеих теорий.

Первым шагом в этом направлении было открытие сложных аммиаков Вюртцем (Wurtz) в 1849 г.[2]. Возможность получения таких соединений была предсказана с удивительной проницательностью Либихом. „Если бы можно было в окислах этила или метила, или в окислах двуосновных кислот, — писал он, — заместить кислород одним эквивалентом амида, то мы получили бы, вне всякого сомнения, вещества, имеющие очень большое сходство с аммиаком. Иначе говоря, если перевести на язык формул, соединение $C_4H_{10} + N_2H_4 = \mathrm{Ac} + \mathrm{Ad}$ имело бы свойства оснований“[3]. Вюртц присвоил эту формулу своему *этилиаку*, который впоследствии был переименован Гофманом в этиламин. Подобным же образом Либих рассматривал анилин как соединение амида с радикалом $C_{12}H_{10}$, а Берцелиус полагал, что все органические основания являются парно связанными аммиаками.

Гофман предложил другой метод получения оснований, открытых Вюртцем, и рядом хорошо продуманных опытов показал, что в них, как и в анилине, два водородных атома амида могут замещаться алкогольными радикалами. Следовательно мы должны рассматривать эти соединения как аммиак, в котором водород частично или полностью замещен радикалами, как это видно из следующих формул[4]:

$$\text{этиламин}\quad \left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N \qquad \text{диэтиламин}\quad \left.\begin{matrix} H \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N \qquad \text{триэтиламин}\quad \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N$$

[1] Traité Chim. Org., **4**, 568.
[2] Ann. Chem. Pharm., **71**, 330.
[3] Handwörterb., 1, 699.
[4] Ann. Chem. Pharm., **73**, 91; **74**, 1.

анилин — $\left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N$ этиланилин — $\left.\begin{matrix} H \\ C_2H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N$ диэтиланилин — $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N$.

В 1850 г. **Вильямсон** (Williamson) показал, что по аналогичным же основаниям алкоголи и их эфиры могут быть отнесены к типу воды. Если в молекуле воды заменить один атом водорода алкогольным радикалом, то мы получим алкоголь. В последнем можно заменить и второй атом водорода, тогда образуется эфир. Вильямсон дает следующие формулы:

метиловый алкоголь — $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}\right\} O$ этиловый алкоголь — $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O$ амиловый алкоголь — $\left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ H \end{matrix}\right\} O$

Замещая в них водород этилом, он получил следующие эфиры:

$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O \qquad \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O \qquad \left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$$

В то же время Вильямсон открыл тот важный факт, что для получения первого из этих эфиров можно по желанию исходить либо из метилового, либо из этилового алкоголя; точно так же последнее из этих соединений может быть получено как из этилового, так и из амилового алкоголей[1].

Кроме того, Вильямсон указывал на то, что уксусная кислота, образующаяся при замещении одной трети водорода этилового алкоголя кислородом, должна иметь состав, сходный с составом алкоголя. Что при подобном замещении получается кислота, — это нетрудно понять, так как известно много примеров, показывающих, что кислотный характер соединения усиливается, а следовательно основной — ослабляется, когда в нем водород замещается электроотрицательным элементом или радикалом. Фениловый алкоголь (фенол) C_6H_6O обладает слабыми кислотными свойствами; если мы будем замещать в нем водороды азотноватым ангидридом NO_2, то мы будем получать вещества со все более и более резко выраженными кис-

---

[1] Brit. Assoc. Rep., 55 (1850); Quart. Journ. Chem. Soc., 4, 106.

лотными свойствами, причем последнее из этих веществ является углеазотной, или пикриновой, кислотой (тринитрофенол) $H_3C_6(NO_2)_3O$. Гофман показал, что основные свойства анилина ослабляются благодаря замещению водорода хлором до тех пор, пока они не исчезают совсем в трихлоранилине.

Так как Берцелиус считал уксусную кислоту соединением радикала C_2H_3, названного им ацетилом, то Вильямсон предложил назвать радикал C_2H_3O, получающийся из этила замещением в нем водорода кислородом, *оксигенэтилом*, или *отилом*[1]. При этом он указывал, что если бы мы могли заместить в уксусной кислоте один атом водорода отилом, то мы получили бы соединение, которое стояло бы в том же отношении к уксусной кислоте, как эфир — к алкоголю:

водная уксусная кислота	безводная уксусная кислота
$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} O$	$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O$

Безводные кислоты были открыты Жераром[2], который впоследствии назвал их *ангидридами*[3]. Жерар получал их при помощи реакции, сходной с той, которую применял Вильямсон для получения эфиров.

Многие химики того времени пытались найти среди простейших неорганических соединений ряд других типов для органических веществ, содействуя таким образом возникновению жераровской системы типов. Согласно этим взглядам органические соединения определенного строения могут быть классифицированы по следующим четырем типам: *водорода, соляной кислоты, воды и аммиака*.

водород	соляная кислота	вода	аммиак
$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$	$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$

[1] Quart. Journ. Chem. Soc., **4**, 229, 351.
[2] Ann. Chem. Pharm., **87**, 84 и 149.
[3] Traité, **4**, 672.

этилгидрид $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}$	хлористый этил $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\}$	этиловый спирт $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$	этиламин $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$
диэтил $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}$	хлористый ацетил (ацетилхлорид) $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\}$	этиловый эфир $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$	диэтиламин $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N$
ацетилгидрид (альдегид) $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}$	хлористый бензоил $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\Cl\end{matrix}\right\}$	уксусная кислота $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$	триэтиламин $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$
ацетилметил (ацетон) $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\CH_3\end{matrix}\right\}$	хлористый циан $\left.\begin{matrix}CN\\Cl\end{matrix}\right\}$	уксусный ангидрид $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$	ацетамид $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\\H\end{matrix}\right\}N$

К первому типу (водорода) принадлежат углеводороды, альдегиды и ацетоны, или кетоны; к типу соляной кислоты кроме хлоридов относятся бромиды, иодиды и флюориды, между тем как третий тип включает не только алкоголи, эфиры, одноосновные кислоты и ангидриды, но также гидросульфиды, т. е. те сернистые соединения, которые можно считать происшедшими из алкоголя, этилового эфира и т. п. путем замещения вне-радикального кислорода серой. К типу аммиака относятся не только амины, но и те соединения фосфора и мышьяка, которые имеют состав, аналогичный составу аммиачных соединений.

Дальнейшим шагом вперед явилось введение *уплотненных типов*. В статье, на которую мы уже ссылались, Вильямсон, указывал, что двуосновные кислоты, вроде серной и щавелевой, можно рассматривать как бы составленными из двух молекул воды, в которых два атома водорода, по одному от каждой молекулы, замещены сразу одним кислотным радикалом. В 1854 г. он показал, что при нагревании хлороформа $CHCl_3$

с этилатом натрия $NaOC_2H_5$ получается соединение $CH(OC_2H_5)_3$, которое он назвал трехосновным муравьиным эфиром и которое можно отнести к трижды уплотненному типу воды, точно так же как хлороформ — к утроенному типу соляной кислоты. Подобные взгляды были развиты затем Одлингом (Odling), распространившим их на большое число соединений[1]. Таким образом пришли к следующим формулам:

тип	уксусная кислота	азотная кислота
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O$

тип	щавелевая кислота	виннокаменная кислота	серная кислота
$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_4H_4O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$

тип	трехосновной муравьиный эфир	лимонная кислота	фосфорная кислота
$\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$	$\left.\begin{matrix}CH\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}O_3$	$\left.\begin{matrix}C_6H_5O_4\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$	$\left.\begin{matrix}PO\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$

Эти взгляды разделялись и Жерáром, изложившим их, правда не в строго вильямсоновском смысле, в своем „Трактате". Теория уплотненных типов скоро нашла сильное подкрепление в исследованиях Бертело относительно глицерина, исследованиях, впервые правильно истолкованных Вюртцем. Последний благодаря своим блестящим открытиям гликолей и других соединений, а также благодаря своим остроумным доводам стал одним из главных защитников теории типов.

Теперь мы должны приступить к выяснению того, каким образом, преимущественно благодаря работам Кекуле (Kekulé), на основе теории типов возникло понятие о валентности[2].

Кроме уплотненных типов, применялись также *смешанные*

[1] Quart, Journ. Chem. Soc., 7, 1.

[2] „Über die sogenannten gepaarten Verbindungen und die Theorie der mehratomigen Radicale" (Ann. Chem. Pharm., 104, 129, Lehrb. 1, 114).

типы, например тип „хлористоводородная кислота — вода", к которому относили вильямсоновскую хлорсульфоновую кислоту:

$$\left.\begin{matrix} Cl \\ H \end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad \left.\begin{matrix} Cl \\ SO_2 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Как указывал Кекуле, сведение нескольких типов к уплотненному или смешанному типу может иметь место лишь при наличии многоатомного радикала, замещающего более одного атома водорода [1].

„Поэтому *одноатомный* радикал, — говорит Кекуле, — никогда не может удержать вместе две молекулы типов".

„*Двуатомный* радикал может соединить две молекулы типов".

„*Трехатомный* радикал соединяет три молекулы типов" и т. д. Подобным же образом Кекуле различает одноатомные, двуатомные и трехатомные элементы.

К жераровским типам Кекуле присоединил тип болотного газа, производимый от четырехатомного углерода. Следует подчеркнуть, что применением типических формул в то время вовсе не имели в виду выразить положение и порядок атомов в молекуле; эти формулы не были формулами строения: они являлись лишь формулами превращения, употреблявшимися благодаря общему соглашению для выражения известного количества реакций. Поэтому одно и то же соединение можно было представить различными типами. Так например метиловый эфир, причислявшийся по Вильямсону к типу воды,

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad \left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} O$$

мог быть причислен также к типу удвоенного болотного газа, если только предположить, что он состоит из двух остатков болотного газа, удерживаемых вместе одним атомом кислорода:

[1] Замещение более чем одного атома водорода было впервые обнаружено у многоосновных кислот; поэтому употребляли также термин „многоосновные радикалы".

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}C \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}C$$
$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}C \qquad \begin{matrix}O\\ \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}C\end{matrix}$$

Замещая в аммиаке один атом водорода метилом, мы получаем метиламин, принадлежащий к типу аммиака; однако на него можно смотреть и как на болотный газ, в котором атом водорода замещен амидом; наконец мы можем отнести его к типу водорода, считая его соединением метила с амидом:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\H\\H\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}H_2N\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}C \qquad \left.\begin{matrix}CH_3\\NH_2\end{matrix}\right\}$$

Маслородный газ соединяется с бромом, образуя этилендибромид; в нем оба брома могут быть замещены двумя гидроксилами, причем образуется этиленгликоль. Оба эти соединения можно изобразить типически следующими формулами:

этилендибромид — этиленгликоль

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\Br_2\end{matrix}\right\} \qquad C_2H_4\left\{\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right. \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 \qquad C_2H_4\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$$

Под действием хлористоводородной кислоты на этиленгликоль один гидроксил последнего замещается хлором с образованием этиленхлоргидрина, который, окисляясь, дает хлоруксусную кислоту. Следовательно этиленхлоргидрин можно рассматривать как хлорэтиловый алкоголь, принадлежащий к типу воды; но мы можем отнести его и к смешанному типу „вода — соляная кислота“, или наконец считать его соединением этилена с хлором и гидроксилом:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4Cl\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}Cl\\C_2H_4\end{matrix}\right\}\!\!\left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}O \qquad C_2H_4\left\{\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}\right.$$

Аммиак превращает хлоруксусную кислоту в одноосновную амидоуксусную кислоту, которая в некоторых отношениях ведет себя аналогично сложному аммиаку, подобно тому, как хлоруксусная кислота представляет некоторое сходство с хлористым этилом. Поэтому формулы этих веществ можно написать по-разному, а именно:

хлоруксусная кислота

$$C_2H_2O\left\{\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}\right. \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_2ClO\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\Cl\end{matrix}\right\} \qquad \begin{matrix}\left.\begin{matrix}Cl\\C_2H_2O\end{matrix}\right\}\\\left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}$$

амидоуксусная кислота

$$C_2H_2O\left\{\begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix}\right. \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_2(NH_2)O\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\NH_2\end{matrix}\right\} \qquad \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\C_2H_2O\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}$$

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Первые две формулы этих соединений указывают на то что они содержат двуатомный радикал C_2H_2O, а две следующие — что они являются продуктами замещения уксусной кислоты и подобно последней могут рассматриваться как соединения одноатомных радикалов. Далее мы видим, что хлоруксусная кислота может быть представлена типом „вода—соляная кислота“, а амидоуксусная кислота — типом „вода—аммиак“. Наконец последняя формула показывает, что амидоуксусную кислоту можно рассматривать как сложный аммиак.

Какую из этих формул следует предпочесть, это зависит от того, на какое из отношений между соединениями желательно сделать ударение. Обычно выбираются те формулы, которыми проще всего выражаются наиболее важные реакции.

В 1839 г. внимание Жерара было направлено на ряд соединений, образующихся под действием кислот на различные органические вещества. При этом кислоты не просто соединялись с веществами, как с алкалоидами при образовании солей, но вновь образовавшиеся соединения имели очень разнообразные свойства и не обнаруживали характеристи-

ческих особенностей их компонентов. Образование этих соединений происходило в отсутствии воды, и лишь под влиянием некоторых реагентов они могли вновь присоединять воду и давать опять те кислоты и соединения, из которых они были получены. Подобным соединениям (которые по нашим представлениям заключают в себе эфирные соли, или сложные эфиры) Жерар дал название копулированных соединений (sels copulés); самое образование этих веществ он назвал копулированием (accouplement). Берцелиус, который в своем „Ежегоднике" сделал по поводу этого взгляда сатирическое замечание, в следующем году сам ввел термин copula, но он подразумевал под этим термином нечто отличное от того, что имел в виду Жерар. Согласно Берцелиусу copula представляет собою группу атомов, действующих наподобие звена между ближайшими составными частями органических соединений.

Впоследствии Жерар развил свою теорию копулированных соединений, несколько изменив ее в разных направлениях. Но нам нет необходимости ближе входить в историю этого вопроса [1]. Мы должны лишь указать на то, что понятие копулированных соединений привело к понятию *сложных радикалов* (coupled radicals), т. е. таких радикалов, которые могут быть разложены на более простые радикалы. Примерами парных радикалов могут служить радикалы следующих одноосновных кислот:

муравьиная кислота	уксусная кислота	пропионовая кислота
$\left.\begin{matrix}CHO\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_3H_5O\\H\end{matrix}\right\}O$

При некоторых условиях эти соединения претерпевают сходное разложение, причем их радикалы распадаются на карбонильную группу CO и водород или алкогольный радикал. Следовательно эти радикалы содержат в качестве ближайшей составной части карбонильную группу, находящуюся

[1] Подробности можно найти в Lehrbuch Кекуле, 1, 192 и в Entwickelungsgeschichte der Chemie Ладенбурга, 2-е изд., стр. 196 и 241; русский перевод „История развития химии", стр. 169 и 203.

в парном соединении с водородом или алкогольным радикалом. Это выражается следующими формулами:

$$\left.\begin{matrix} H\cdot CO \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad \left.\begin{matrix} CH_3\cdot CO \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad \left.\begin{matrix} C_2H_5\cdot CO \\ H \end{matrix}\right\} O$$

С введением смешанных типов означенные кислоты, равно как и другие соединения, содержащие парные радикалы, были отнесены к ним, как это видно из следующих формул:

тип	муравьиная кислота	уксусная кислота	пропионовая кислота
$\begin{matrix} H \\ H \\ \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}$	$\left.\begin{matrix} H \\ CO \\ H \end{matrix}\right\} O$	$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CO \\ H \end{matrix}\right\} O$	$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ CO \\ H \end{matrix}\right\} O$

Последователи Берцелиуса, из которых наиболее выдающимися были Кольбе и Франкланд, придерживались взглядов, сходных со взглядами Жерара, но так как они не принимали новых атомных весов и не допускали существования радикалов, содержащих кислород, то они пользовались другими формулами. Так, Кольбе считал уксусную кислоту гидратом трехокиси радикала, состоящего из метила, парносоединенного с углеродом, и писал ее формулу в виде $HO\ (C_2H_3)\ C_2O_3$.

Расширение, которое дал теории типов Кекуле, введя смешанные типы, скоро повлекло за собою почти полную гибель жераровских типов, оказавшихся слишком ограниченными. „Типы Жерара сыграли большую роль в развитии науки, но их следует рассматривать лишь как часть лесов, которые были удалены, лишь только возведение системы органической химии сделало успехи, достаточные для того, чтобы эта система могла без них обойтись. Сравнение большого числа соединений с ограниченным количеством типов давало много возможностей для рассмотрения единичных случаев с различных точек зрения. Таким образом обнаружились случаи сходства и различия и был приобретен общий взгляд на замечательное поведение химических атомов в соединениях“ [1].

[1] Lothar Meyer, „Modern Theories“.

Обратным переходом от радикалов к атомам было положено основание нашей современной теории, превосходящей все предшествующие теории своей необычайной простотой. На необходимости этого шага впервые настаивал Кекуле[1]. Несколько позже Каупер (Couper) показал более определенно, что, только возвращаясь к атомам, мы будем в состоянии установить, каким образом последние притягивают друг друга в молекуле[2].

Попытка в этом направлении была сделана еще Франкландом в 1852 г. „Когда рассматривают формулы неорганических соединений, — писал он, — то даже на поверхностного наблюдателя производит большое впечатление всеобщая симметрия их строения. Соединения азота, фосфора и мышьяка обнаруживают особенную тенденцию этих элементов к образованию соединений, содержащих 3 или 5 атомов других элементов; это как раз те соотношения, в которых наиболее полно удовлетворяется их сродство. Так, в трехатомной группе мы имеем — NO_3, NH_3, NJ_3, NS_3, в пятиатомной — NO_5, NH_4O, NH_4J, PO_5, PH_4J и т. д. Не вводя никаких гипотез относительно причины этой симметрической группировки атомов, *мы видим из только что приведенных примеров, что такая тенденция, или закон, являются преобладающими, и что каков бы ни был характер соединяющихся атомов, способность к соединению (combining power) притягивающего элемента, если можно так выразиться, всегда удовлетворяется одним и тем же числом атомов.*

„Проблески действия этого закона вероятно обнаруживались и среди более сложных органических групп, что привело Лорана и Дюма к установлению теории типов. Эти выдающиеся химики не распространили своих взглядов за тот предел, до которого они были хорошо подкреплены известными в то время фактами; они не предполагали, что свойства органического соединения зависят от *положения*, а не от природы его отдельных атомов. А между тем подобная теория несом-

---

[1] Ann. Chem. Pharm., **104**, 129.

[2] Ibid., **110**, 46; Phil. Mag. (4), **16**, 104.

Зак. 3904. — Карл Шорлеммер.

ненно содействовала бы еще большему развитию науки, чем это было сделано до тех пор“[1].

Позже Франкланд указывал, что „Эта гипотеза составляет основание, на котором с тех пор выросло учение об атомности, или эквивалентности элементов; она была, насколько я знаю, первым провозглашением этого учения“[2].

Но указанная гипотеза представляла собою нечто большее. Мы встречаем в ней резко выраженное мнение, которое впоследствии привело к весьма интересному спору, а именно, постоянна ли атомность элемента, или же она меняется? Учения о постоянной валентности придерживались химики жераровской школы, главным представителем которой был Кекуле; и действительно, легко видеть, что теория типов должна была привести к понятию о постоянной способности атомов к соединению.

Элементы типов или элементы, связывающие молекулу в одно целое, делились первоначально, как об этом уже упоминалось, на элементы *одноосновные* и *многоосновные* или *одноатомные* и *многоатомные*[3]. Эти термины были однако скоро найдены неподходящими, так как мы не можем говорить об одноатомном или двуатомном атоме; кроме того термины одноосновный и многоосновный напоминают нам, что учение о многократной насыщающей способности происходит от либиховского исследования многоосновных кислот, а потому оно не может применяться к атомам. Поэтому Эрленмейер (Erlenmeyer) предложил термины *ein-*, *zwei-*, *drei-* и *vierwerthig*[4], которые нашли всеобщее применение в Германии, между тем

---

[1] Ann. Chem. Pharm., **85**, 368; Phil. Trans, **142**, 147.

[2] Experimental Researches, 145 (1877).

[3] Термины одноатомный и многоатомный употреблялись гораздо раньше, но в другом смысле. Так, Берцелиус в 1827 г. называл фтор, хлор и т. п. *многоатомными*, потому что несколько атомов этих элементов соединяются с одним атомом другого элемента. Годен де Сент (Gauden de Saintes) употреблял эти термины в 1833 г. в том же смысле, в каком они должны применяться и в каком они применялись с тех пор Гмелином, Клаузиусом и Одлингом, т. е. для выражения числа атомов в молекуле. Таким образом ртуть образует одноатомный газ, кислород — двуатомный, а вода — трехатомный (см. L. Meyer, loc. cit. 181).

[4] Ztschr. Chem. 540 (1860).

как предложенные Л. Мейером (L. Meyer) слова *univalent*, *bivalent*, *trivalent* и *quadriwalent*[1] были приняты во Франции[2]. Термин *атомность* был изменен сначала в *quantivalence*, а затем в *валентность*, или *chemischer Werth*.

В Англии употребляются термины *monad*, *duat*, *triad* и *tetrad*, впервые предложенные Одлингом[3]. Из них первые два применялись еще Лораном, но в совсем другом значении. Он называл двувалентные и четырехвалентные элементы *монадами*, так как только один атом этих элементов может быть присоединен к соединению, как это например имеет место в превращении альдегида C_2H_4O в уксусную кислоту $C_2H_4O_2$. Одновалентные и трехвалентные элементы Лоран называл *диадами*, потому что они могут вступать в соединение только парами, как например в образовании двухлористого этилена $C_2H_4Cl_2$ из маслородного газа C_2H_4[4].

Чтобы избежать путаницы, Одлинг предложил называть монады *артиадами* (ἄρτιος, четный), а диады — *периссадами* (περισσός, нечетный), но его предложение не было принято[5].

Мы не можем входить здесь в обсуждение интересного вопроса о том, является ли валентность элемента постоянной или переменной, и должны отослать читателей, которые заинтересуются этим вопросом, к „Modern Theories" Лотара Мейера.

---

1 L. Meyer, „Modern Theorien", 76 (1864).
2 Wurtz, „La Théorie Atomique", 187.
3 Tables of Chem. Form. (1864).
4 Chemical Method, 47.
5 Phil. Mag., Feb. 1864.

V

Сложные радикалы существуют как в неорганических соединениях, так и в органических. Все органические соединения содержат в себе углерод. Углерод отличается от всех других элементов качественно и количественно. Органическая химия — химия углеводородов и их производных. Гомологические ряды.

Мы должны еще раз прервать наше изложение. Либих определил органическую химию как химию сложных радикалов. Однако Вильямсон и Одлинг, применив теорию типов к неорганическим соединениям, показали, что и последние также содержат в себе сложные радикалы. Правда, хотя в существовании их и не сомневались, но число радикалов было ограничено пока аммонием NH_4, цианом CN и уранилом UO_2. Однако с течением времени подобных радикалов стало известно так много, что либиховское определение органической химии не могло дольше удерживаться.

Единственное различие между двумя отделами химии, оставшееся от времен Сталя и Лавуазье, было различием качественным. Все соединения, образующиеся в органической природе, содержат в себе углерод и водород, большинство— еще кислород, а многие кроме того — азот. В соответствии со старыми взглядами многие все еще полагали, что водород в некоторых случаях присутствует в соединениях в виде воды, как например в щавелевой кислоте, а потому единственным элементом, общим для всех органических соединений, считали углерод. Подобная мысль была высказана Жераром еще в 1846 г.

Таким образом органическую химию можно было бы определить как химию углеродистых соединений или как химию сложных радикалов, содержащих углерод. Но при этом определении к органическим телам были бы причислены такие

соединения углерода, которые в организме не образуются, например окись углерода, фосген, сероуглерод и хлористые углероды, или такие, встречающиеся главным образом в минеральном царстве, соединения, как болотный газ и двуокись углерода. Подобного заключения избегали, но при этом делались попытки преодолеть это затруднение различными путями.

Гмелин, пользовавшийся еще эквивалентными весами, полагал, что он нашел разграничительную линию между двумя отделами химии. В 1848 г. он писал:

„Органические соединения нисколько не отличаются от соединений неорганической природы в отношении элементов, из которых они состоят. Элементы, из которых образуются органические соединения, найдены также и в неорганических телах; но в то время как любые элементы могут соединяться между собою для образования неорганических соединений, только небольшое число их способно давать соединения, принадлежащие к классу органических. Все органические соединения содержат углерод, большинство — водород и кислород, немногие — азот и очень немногие содержат фосфор, серу, иод, бром, хлор и т. п. Из этого небольшого числа элементов образованы несколько тысяч органических соединений, отличающихся друг от друга либо природой и относительными количествами своих составных частей, либо при одном и том же составе изомерными, метамерными и полимерными соотношениями.

„Углерод — единственный элемент, являющийся существенной частью органических соединений. Любой из остальных элементов может отсутствовать в том или ином соединении, но нет такого соединения, которое, заслуживая во всех отношениях название органического, было бы лишено углерода.

„Если считать органическими и те соединения углерода, которые до сих пор причислялись к неорганическим телам, как то: окись углерода, углекислоту, сероуглерод, фосген, чугун и т. п., то мы могли бы определить *органические соединения* просто как *соединения углерода.*

„Но органические соединения отличаются еще тем, что они содержат в молекуле более одного атома углерода“.

Гмелин добавляет, что к подобному предположению нас

часто приводят наблюдения над теми соотношениями, в которых элементы соединяются друг с другом. Так, циан содержит 14 частей азота и 12 частей углерода; следовательно его формула есть C_2N. Относительно других соединений вышеупомянутое заключение выводится из пропорции, в которой эти вещества соединяются с другими веществами. Например простейшая формула уксусной кислоты есть CHO; но так как один эквивалент едкого кали требует для нейтрализации такое количество уксусной кислоты, которое соответствует формуле $C_4H_4O_4$, то эту последнюю формулу мы и должны приписать уксусной кислоте.

„Следовательно, — говорит Гмелин, — *органические соединения* суть все *первичные соединения, содержащие более одного атома углерода*“[1]. Под первичными он подразумевает такие соединения, которые не могут быть подобно двууглекислому калию (в то время его считали соединением K_2CO_3 и H_2CO_3) образованы простым аддитивным сочетанием других соединений.

Это определение исключало из числа органических соединений окислы углерода, сероуглерод, хлорокись углерода и т. п., но причисляло к ним болотный газ, метиловый спирт и муравьиную кислоту.

Но когда получили всеобщее признание атомные веса Жерара и было найдено, что окислы углерода, сероуглерода и т. п. содержат в своих молекулах столько же атомов углерода, как и простейшие органические соединения, то определение Гмелина не могло дольше удержаться без того, чтобы либо признать болотный газ, метиловый спирт и муравьиную кислоту неорганическими соединениями, либо окислы углерода, сероуглерод и т. п. причислить к органическим телам. Предпочли второе.

В 1851 г. Кекуле писал: „В настоящее время мы пришли к убеждению, что химические соединения, встречающиеся в растительном и животном царствах, содержат те же элементы, что и тела неживой природы. Мы убеждены, что как здесь, так и там элементы подчиняются одним и тем же законам,

[1] Gmelin, Handbook Org. Chem., 1, 4.

и что, следовательно, нет никакой разницы между неорганическими и органическими соединениями, если речь идет либо о веществе и силах, либо о числе и расположении атомов. Мы наблюдаем непрерывные ряды соединений, причем отдельные члены их (речь идет о тех, которые располагаются рядом) имеют такое большое сходство друг с другом, что никакой естественной границы между ними провести нельзя. Но если бы мы все-таки пожелали провести ее, что мы должны сделать ради ясности, то такая граница не была бы естественной, а вполне произвольной, и следовательно, мы можем провести ее там, где мы это найдем удобным. Если мы удержим старое деление, то представляется наиболее удобным поместить, как это уже и было сделано, все соединения углерода вместе и описывать их в части, называемой органической химией.

„Поэтому мы определяем *органическую химию как химию углеродистых соединений*. Это определение не предполагает существования действительной разницы между неорганическими и органическими телами. Та часть нашей науки, которой дали освященное веками название *органическая химия* и которую мы с большим удобством называем *химией углеродистых соединений*, есть только особая рассматриваемая отдельно часть *чистой химии*, причем необходимость самостоятельного изучения углеродистых соединений вызывается их многочисленностью и важностью“[1].

Подобные же взгляды высказывались и другими химиками. Эрленмейер (Erlenmeyer) говорит, что разделение труда необходимо в интересах преподавания. „Кроме того — добавляет он, — нельзя отрицать, что благодаря некоторым свойствам углерода в химическом поведении его соединений обнаруживаются специфические особенности. Поэтому их изучение требует во многих отношениях особых методов исследования, отличающихся от методов, применяемых при изучении соединений других элементов; таким образом необходимость разделения труда становится очевидной и в интересах научного исследования“[2].

[1] Kekulé, Lehrb., 1, 10.
[2] Erlenmeyer, Lehrb., 1, 5.

Бутлеров также придерживался того мнения, что органическую химию следует определять как *химию углеродистых соединений.* „Эти соединения, — говорит он, — должны несомненно трактоваться, вообще говоря, в соответствующем месте системы; но их многочисленность, особенности их химического характера и их важность — все это вынуждает описывать их в особой части; если это выделение до некоторой степени искусственно и не вполне правильно, то по крайней мере оно очень удобно“ [1].

Однако подобное разделение нигде не было последовательно проведено до конца. Ни один химик никогда не думал выделять окислы углерода, его сульфиды и т. п. из числа неорганических соединений, или тем более — помещать углекислый натрий, исландский шпат, сидерит и подобные им соли угольной кислоты или чугун среди органических тел.

Когда было установлено, что органические соединения обнаруживают некоторые специфические особенности, отличающие их от соединений, встречающихся в минеральном царстве, то это не явилось значительным продвижением вперед по сравнению с точкой зрения Гмелина, который в 1817 г. заявил, что разницу между органическим и неорганическим можно легче почувствовать, чем определить. Просматривая новейшие книги по химии, мы находим, что окислы углерода, его сульфиды и многочисленные их производные описываются как в неорганической, так и в органической частях, или некоторые из них в первой части, а другие — в последней. То же самое имеет место и в отношении циановых соединений по той простой причине, что они, содержа в молекуле лишь по одному атому углерода, обнаруживают во многих отношениях большое сходство с соединениями других элементов. С другой стороны, древесный спирт и муравьиная кислота, также содержащие в молекуле по одному атому углерода, никогда не причислялись к неорганическим соединениям, так как они обнаруживают ближайшее родство к винному спирту, уксусной кислоте и другим аналогичным соединениям, содержащим более одного атома углерода. В поведении последних

---

[1] Бутлеров, Учебник, 5.

тел обнаруживается нечто специфическое, что и привело к делению чистой химии на две части. Причину этой специфичности нетрудно отыскать. Она заключается в том, что углерод обладает некоторыми характеристическими свойствами, которыми он отличается от всех других элементов.

Прежде всего число соединений углерода больше числа соединений всех других элементов вместе взятых, и хотя соединения углерода, образующиеся в процессах органической жизни, состоят лишь из немногих элементов, число атомов, составляющих молекулу этих соединений, часто очень велико, как это видно из следующих примеров:

скипидар	$C_{10} H_{16}$
тростниковый сахар . . .	$C_{12} H_{22} O_{11}$
стеарин	$C_{57} H_{110} O_6$
альбумин[1]	$C_{210} H_{330} N_{52} O_{66} S_3$
крахмал[2]	$C_{1200} H_{2000} O_{1000}$

Чтобы объяснить существование такого большого числа углеродистых соединений, мы должны вместе с Кекуле и Каупером допустить, что атомы углерода обладают свойством соединяться друг с другом, как об этом будет речь ниже. Атомы других многовалентных элементов тоже обладают подобным свойством, но только в ограниченной степени. В случае углерода никакого предела в этом отношении пока еще найдено не было. *Атомы углерода могут в большом количестве соединяться друг с другом, образуя группу, которая во многих реакциях ведет себя как нечто химически целое.* Но углерод отличается от всех других элементов тем свойством, что в *такой группе все свободные единицы сродства могут быть насыщены водородом.*

Поэтому мы знаем очень большое число углеводородов, и это число возрастает почти с каждым днем благодаря открытию новых углеводородов. Все углеводороды — летучие вещества, между тем как среди других элементов только элементы хлорной, кислородной и азотной групп, а также бор и кремний образуют летучие водородные соединения,

[1] Harnack, Ber. deutsch. chem. Ges., **23**, 40.

[2] Brown and Morris, Journ. Chem. Soc., 1, 465 (1889).

причем число последних никогда не превышает трех на элемент.

Углеводороды суть не только наиболее простые углеродистые соединения; с теоретической точки зрения они также наиболее важные, потому что все другие соединения углерода получаются из углеводородов путем подстановки других элементов на место водорода. В природных углеродистых соединениях часть водорода обыкновенно замещена кислородом, азотом или тем и другим, а некоторые из этих соединений содержат в небольшом количестве и серу. Все другие элементы могут быть введены в углеродистые соединения искусственно, но заменить весь водород удается лишь в нескольких случаях. Поэтому число хлоридов углерода гораздо меньше числа углеводородов. С кислородом углерод образует лишь два соединения, а с азотом — одно. Следовательно большинство соединений углерода содержит водород или углеводородный остаток, от которого эти соединения теоретически производятся.

Поэтому ту часть нашей науки, которую обычно называют органической химией, мы определяем как *химию углеводородов и их производных* [1].

Правильность этого определения доказывается тем фактом, что коль скоро выяснен химический состав углеродистого соединения, мы можем превратить его в соответствующий углеводород или получить его из последнего. Наиболее удивительным примером в этом отношении является открытие искусственного ализарина, о котором мы будем говорить позже.

Но и это определение не проводит резкой границы между неорганической и органической химией, так как соединения, содержащие один атом углерода, например двуокись углерода, хлорокись углерода, сероуглерод, цианистоводородная кислота и т. п., обычно описываемые в неорганической химии, суть в такой же мере производные простейшего углеводорода — болотного газа CH_4, как и метиловый алкоголь и муравьиная кислота.

При сжигании болотного газа в воздухе образуется вода и двуокись углерода, причем одноатомный водород заме-

[1] Schorlemmer, Carbon Compaunds, 6.

щается двуатомным кислородом. Болотный газ нельзя превратить в сероуглерод, но мы можем получить болотный газ из сероуглерода, пропуская пары последнего, смешанные с сероводородом, над накаленной докрасна медью:

$$CS_2 + 2SH_2 + 8Cu = CH_4 + 4Cu_2S.$$

Действуя хлором на болотный газ, мы получаем в качестве первичного продукта замещения хлористый метил:

$$CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl,$$

который при нагревании с едким кали превращается в древесный спирт или метиловый алкоголь:

$$CH_3Cl + KOH = CH_3 \cdot OH + KCl.$$

Последний при окислении дает муравьиную кислоту CH_2O_2, причем два атома водорода замещаются одним атомом кислорода

При дальнейшем действии хлора на болотный газ, или метан, мы получаем хлористый метилен CH_2Cl_2, трихлорметан, или хлороформ, $CHCl_3$ и наконец тетрахлорметан CCl_4. Если нагревать хлороформ с аммиаком, то он превращается в цианистоводородную кислоту, причем три атома хлора замещаются одним атомом азота:

$$CHCl_3 + 4NH_3 = CHN + 3NH_4Cl.$$

Так как все соли цианистоводородной кислоты являются ее производными, то мы должны рассматривать их как производные болотного газа; то же самое справедливо и в отношении всех солей угольной кислоты, так как водный раствор двуокиси углерода содержит угольную кислоту $CO(OH)_2$, т. е. болотный газ, в котором одна половина водорода замещена кислородом, а другая — гидроксилом.

Даже разные сорта чугуна или, вернее, различные виды содержащихся в нем карбидов железа, следует рассматривать как производные углеводородов, ибо последние образуются при растворении чугуна в хлористоводородной или в разведенной серной кислоте в результате замещения металла водородом.

Существует только одно углеродистое соединение, для которого мы не знаем сответствующего углеводорода. Это —

окись углерода CO, наиболее простое из всех соединений углерода. Все попытки получить углеводород метилен CH_2 оказались безрезультатными, и есть основание полагать, что это соединение не может существовать *.

Болотный газ — единственный углеводород, содержащий в молекуле один атом углерода. Углеводородов, молекула которых содержит два атома углерода, известно три:

этан C_2H_6, этилен C_2H_4, ацетилен C_2H_2.

Для того чтобы объяснить их строение, мы принимаем, что в этане углеродные атомы соединены друг с другом одной единицей сродства, в этилене, или этене, — двумя, а в ацетилене, или этине, — тремя; другими словами, два углеродных атома образуют в этане шестизначную, в этилене четырехзначную и в ацетилене — двухзначную группу. Подобным же образом могут соединяться вместе три или более атомов углерода. Вышеупомянутые углеводороды являются начальными членами групп или рядов, каждый член которых отличается от предыдущего тем, что содержит одним атомом углерода и двумя атомами водорода больше, чем предыдущий член.

Распределение органических соединений в ряды было сделано еще Лораном, опубликовавшим в 1836 г. свою ядерную теорию. Но в 1842 г. Шиль (J. Schiel) впервые указал, что радикалы тел, обыкновенно называемых алкоголями, не только образуют наиболее простой и правильный ряд, но что свойства этих радикалов также обнаруживают соответствующую правильность. Пользуясь эквивалентными весами и обозначая углеводородное соединение C_2H_2 через R, Шиль писал:

R_1H — метил
R_2H — этил
R_3H — глицерин
R_4H — ?
R_5H — амил
$R_{16}H$ — цетил
$R_{24}H$ — церозил

Он полагал, что существуют и другие подобные ряды [1]. В скором времени Дюма показал, что такой ряд образует жирные кислоты. „Если мы будем, — писал он, — исходить от маргариновой кислоты $C_{34}H_{68}O_4$, столь хорошо исследованной Шеврейлем (Chevreul), и отнимать от нее эквиваленты углерода и водорода, то мы получим ряд из семнадцати кислот, из которых по крайней мере девять нам известны. Этот ряд содержит в себе главнейшие жирные кислоты. Он связывает маргариновую кислоту с муравьиной кислотой, отстоящей от первой на значительном расстоянии“ [2].

В то время как Шиль подчеркивал, что точка кипения алкоголей повышается по мере перехода к высшим членам ряда, Дюма доказал, что в подобном же случае в ряду жирных кислот повышается их точка плавления.

Жерар в 1843 г. и затем в своем „Prècis de Chimie Organique“ [3] в 1844 и 1845 гг. расположил большое число органических соединений в ряды, которые он назвал *гомологическими*. Такие тела, как этиловый спирт, хлористый этил, этиламин, уксусная кислота, которые получаются одно из другого при помощи простых химических реакций, были названы им *гетерологическими* соединениями.

Эту классификацию на гомологические и гетерологические ряды Жерар сравнивал с колодой карт, расположенных таким образом, что все карты одинакового значения помещаются в одном и том же горизонтальном ряду, а карты одинаковой масти — в одном и том же вертикальном ряду. Последние соответствуют гомологическим рядам, а первые — гетерологическим. Если карта отсутствует, то мы знаем ее положение, ее масть и ее значение. То же самое имеет место и для гомологических соединений; если ряд неполный, то мы не только знаем состав отсутствующих членов и их основные свойства, но мы можем также найти способы приготовления их, если бы мы пожелали этот ряд дополнить.

---

[1] Ann. Chem. Pharm., 43, 107.

[2] Ann. Chem. Pharm., 45, 330.

[3] Краткий очерк органической химии.

Три углеводорода, о которых мы уже упоминали, дают начало следующим гомологическим рядам:

C_nH_{2n+2}		C_nH_{2n}		C_nH_{2n-2}	
метан	CH_4				
этан	C_2H_6	этен	C_2H_4	этин	C_2H_2
пропан	C_3H_8	пропен . .	C_3H_6	пропин	C_3H_4
бутан	C_4H_{10}	бутен . . .	C_4H_8	бутин	C_4H_6
пентан	C_5H_{12}	пентен . .	C_5H_{10}	пентин	C_5H_8
гексан	C_6H_{14}	гексен . . .	C_6H_{12}	гексин	C_6H_{10}
	и т. д.		и т. д.		и т. д.

Однако эта номенклатура, предложенная Гофманом, не всегда строго применялась, главным образом благодаря неясности произношения окончаний слов. Поэтому для этена, пропена и т. д. мы обыкновенно употребляем старые названия — этилен, пропилен и т. д. Этин более известен под названием ацетилена и т. п.

Члены первого ряда были названы *насыщенными углеводородами*, или *предельными* (Grenzkohlenwasserstoffe), так как не может существовать углеводород, содержащий водорода больше, чем это выражено общей формулой данной группы. Высшие члены этого ряда суть при обыкновенной температуре твердые тела; они были открыты в 1830 г. Рейхенбахом (Reichenbach), который нашел их в древесном дегте. Так как они не разрушаются концентрированной азотной кислотой или другими сильными химическими реагентами, то Рейхенбах, считавший их смесь за определенное соединение, назвал их *парафином* (происходит от parum affinis), чтобы отметить „их наиболее замечательное свойство — немногие и слабые сродства". Так как и низшие члены ряда ведут себя подобно парафину, то Уаттс (Henry Watts) предложил назвать весь ряд *парафинами*, что и было всеми принято.

Второй ряд мы называем, по предложению Гутри (Guthrie), *олефинами*, от названия начального члена ряда, известного раньше под именем олефинового газа (маслородный газ).

Кроме этих трех рядов, известны еще и другие ряды, например: C_nH_{2n-4}, C_nH_{2n-6} и т. п.; их начальные члены обыкновенно содержат более двух атомов углерода.

Из этих углеводородов производится очень большое число

других соединений. Подобно тому как под действием хлора на болотный газ мы получаем хлористый метил, этим же способом из высших парафинов можно получить хлориды одноатомных радикалов, имеющие общую формулу $C_nH_{2n+1}Cl$. Хлор этих хлоридов может быть замещен гидроксилом, причем образуется ряд гидроокисей $C_nH_{2n+1}OH$, известных под названием *алкоголей* [1].

При нагревании с аммиаком хлористый метил превращается в метиламин

$$CH_3Cl + NH_3 = CH_3 \cdot NH_2 + HCl.$$

При помощи этой же реакции и другие хлориды можно превратить в амины, общая формула которых есть $C_nH_{2n+3}N$. Подобно тому как метиловый алкоголь при окислении дает муравьиную кислоту, точно так же мы можем во всех алкого-

---

[1] Название *алкоголь* было дано впервые винному спирту, или этиловому алкоголю, а затем применялось как родовой термин для целой группы. На древне-еврейском и арабском языках kohl есть название самородной сернистой сурьмы, которая в качестве тончайшего порошка применялась в древние времена и применяется на Востоке до сих пор для окраски бровей. Упоминание об этом обычае мы находим в книге Езекииля и во Второй книге царей (K o p p, Geschichte der Chimie, 100). Испанцы, взявшие много слов из арабского языка, перевели цитату, в которой Езекииль упоминает об этом словами „alcoholaste tus ojios".

Затем слово алкоголь сделалось общим термином для тонкого порошка и еще до сих пор порошковое железо называется в фармации alcohol ferri, или ferrum alcoholisatum. Парацельс употребляет это слово в подобном же смысле и говорит о сурьме, превращенной в алкоголь (Chirurg. Schrifft, 1618, p. 104); упоминая о винном осадке, который он называет tartarus, он говорит: „Alcool id est tartarus resolutus in minutas" (алкоголь есть раздробленный на мельчайшие части винный осадок) (Opera i, 735), (1616). В то же время он употребляет слово алкоголь для обозначения улетучивающегося тела. Касаясь primum ens metallorum, он говорит: „Что касается этого Primo Ente, то мы должны полагать, что это есть летучий спирт, который иногда напоминает напиток, а иногда — алкоголь" (Opera i, 906), (1616). Об alcool, или alcohol vini, он упоминает очень часто и однажды добавляет: „id est vino ardente" (Opera, i. 178).

Последователи Парацельса также употребляли термин „alcohol vini" в качестве названия винного спирта. Quercetanus говорит: Spiritus vini alcoholisatus circulationiobus" (Pharm.-dogmat. 283—286), (1613), показывая, что алкоголизацией называлось повышение крепости винного спирта перегонкой.

лях заместить два атома водорода одним атомом кислорода и получить ряд жирных кислот.

Таким образом мы имеем следующие гомологические и гетерологические ряды:

Хлориды		*Амины*	
хлористый метил	CH_3Cl	метиламин	CH_3NH_2
хлористый этил	C_2H_5Cl	этиламин	$C_2H_5NH_2$
хлористый пропил	C_3H_7Cl	пропиламин	$C_3H_7NH_2$
хлористый бутил	C_4H_9Cl	бутиламин	$C_4H_9NH_2$
хлористый амил	$C_5H_{11}Cl$	пентиламин	$C_5H_{11}NH_2$
хлористый гексил	$C_6H_{13}Cl$	гексиламин	$C_6H_{13}NH_2$

Алкоголи		*Жирные кислоты*	
метиловый алкоголь	CH_3OH	муравьиная кислота	CH_2O_2
этиловый алкоголь	C_2H_5OH	уксусная кислота	$C_2H_4O_2$
пропиловый алкоголь	C_3H_7OH	пропионовая кислота	$C_3H_6O_2$
бутиловый алкоголь	C_4H_9OH	масляная кислота	$C_4H_8O_2$
амиловый алкоголь	$C_5H_{11}OH$	валериановая к-та	$C_5H_{10}O_2$
гексиловый алкоголь	$C_6H_{13}OH$	капроновая к-та	$C_6H_{12}O_2$

Кроме этих соединений известно очень большое число других производных, которые можно классифицировать подобным же образом; то же самое можно сказать и относительно производных других рядов углеводородов.

Все углеводороды содержат четное число водородных атомов, так как углерод является четырехвалентным элементом. Очевидно также, что *сумма атомов одновалентных и трехвалентных элементов, содержащихся в молекуле углеродистого соединения, также должна быть четным числом.*

Если мы будем сравнивать между собою члены какого-нибудь гомологического ряда, например ряда C_nH_{2n+2}, то мы найдем, что они отличаются друг от друга своими *физическими свойствами*. Низшие члены ряда суть при обыкновенной температуре газообразные вещества, следующие члены — жидкости, точка кипения которых возрастает с повышением молекулярного веса; наконец высшие члены представляют твердые тела, улетучивающиеся лишь при высокой температуре. То же самое имеет место и в отношении других рядов, начальные члены которых суть газы или очень летучие жидкости, а высшие являются твердыми телами, улетучиваю-

щимися лишь с трудом, или подвергающимися при нагревании в большей или меньшей степени разложению.

С другой стороны, *химический характер* каждого ряда определяется тем, каким образом углеродистые атомы связаны между собою или соединены с другими элементами, а потому члены гомологического ряда обнаруживают много сходства в своем химическом поведении.

Следствием этого является то обстоятельство, что, в то время как благодаря сравнительной немногочисленности соединений других элементов мы в состоянии установить природу и состав вещества при помощи исследования небольшого числа реакций, такая возможность в отношении углеродистых соединений представляется лишь в исключительных случаях. Только небольшое число органических соединений можно определить при помощи качественного анализа. В большинстве случаев мы для этого вынуждены получать испытуемое тело в чистом состоянии, определить его физические и химические свойства, а затем установить его количественный состав. Подобной тщательной обработке должны подвергаться не только вновь открытые соединения; очень часто тела, известные уже долгое время, могут быть отождествлены лишь подобным способом.

Следовательно, прогресс органической химии в значительной степени зависел от успехов химического анализа.

Зак. 3901. — Карл Шорлеммер

VI

Органический анализ. Вычисление формул. Определение молекулярного веса. Рациональные формулы. Графические формулы.

Как мы уже упоминали, Берцелиус улучшил старые методы органического анализа и выработал новый более точный метод, опубликованный им в 1814 г.[1]. При помощи этого метода он доказал, что органические соединения подчиняются тем же стехиометрическим законам, как и неорганические. Однако метод Берцелиуса содержал в себе некоторые источники ошибок, благодаря чему он не годился для очень точных определений количества углерода и водорода в соединениях.

Величайшая заслуга в деле улучшения и упрощения приемов полного элементарного анализа органических соединений принадлежит Либиху. Разработанный им метод без каких-нибудь существенных изменений применяется и в наши дни. Целых шесть лет потратил Либих на разрешение поставленной задачи, и только в 1831 г., когда он описал свои кали-аппараты, его труды увенчались успехом[2]. „Достигнуть поставленной цели, — писал он, — можно, очевидно, различными путями, и несомненно, что описываемые ниже средства допускают дальнейшие улучшения. Однако все так называемые усовершенствования и улучшения, которые были предложены до сих пор, доказывают лишь недостаток знакомства с общим принципом того, что собственно называют *методом*".

„Человеческому уму присуще самопроизвольное стремление к совершенству; отсюда проистекают усилия улучшить то, что уже имеется, и найти новые пути для достижения поставленной цели. Однако, как правило, делается ошибка общего

---

[1] Ann. Phil. Томсона, 4, 401.

[2] Pogg. Ann., 21, 1; Handwörterbuch, 1, 357 (1842); Anleitung zur Analyse org. Körper, Braunschweig (1837).

характера, а именно, мы не считаем нужным испытать осуществимость уже имеющихся средств или по-настоящему ознакомиться с ними. Мы начинаем с того, что уклоняемся от принятого пути, и если наши усилия завершаются успехом, то удовлетворение изобретательского духа приводит нас к тому, что мы перестаем замечать извилины и трудности, которые нам пришлось преодолеть и с которыми мы не встретились бы, если бы пошли по проторенной дороге. В дальнейшем мы придерживаемся правила Берцелиуса, наиболее опытного химика нашего времени и, вероятно, всех времен, и из двух одинаково хороших методов мы предпочитаем простой метод более сложному".

Разрешив поставленную перед собой задачу, Либих был в состоянии произвести вместе со своими учениками целый ряд исследований, прославивших его лабораторию в Гиссене и сделавших ее известной во всем цивилизованном мире.

В качестве примера одного из анализов Либиха мы возьмем его анализ сахара, проделанный до него несколькими химиками.

	Гей-Люссак и Тенар (Thenard)	Берцелиус	Либих	Вычислено
углерод	41,36	42,7	41,71	42,10
водород	6,39	6,5	6,45	6,44
кислород	51,14	50,8	51,84	51,46
	98,89	100,0	100,0	100,0

Причиной того, что числа трех последних столбцов при сложении дают ровно 100, является то обстоятельство, что количество кислорода определялось не непосредственно, а было найдено в виде остатка.

Либих также изобрел новые методы определения количества азота. Один из них был затем улучшен Дюма и другими химиками, между тем как второй метод, который можно применять лишь в некоторых случаях, но который отличается своей простотой и быстротой, был разработан учениками Либиха — Варрентраппом (Varrentrapp) и Виллом (Will).

После того как из результатов анализа мы вычислили процентный состав соединения, нам необходимо найти его формулу. В случае неорганических тел это можно сделать без

всякого труда, так как мы легко можем определить отношение числа атомов, содержащихся в соединении. Органические тела имеют, вообще говоря, более сложный состав, и, как будет показано на примерах, результатов анализа еще недостаточно для установления формулы органического соединения.

Летучая жидкость, полученная из нефти, дала при анализе следующие результаты:

углерод	83,8
водород	16,3
	100,1

Мы видим, что она представляет собой углеводород, а разделив указанные числа на соответствующие атомные веса

$$83{,}8 : 12 = 6{,}98;$$
$$16{,}3 : 1 = 16{,}30,$$

мы находим, что это соединение является парафином. Так как в органическом анализе мы обыкновенно находим углерод в несколько меньшем количестве против истинного содержания, а водород — в несколько большем количестве, то мы могли бы наше соединение принять за гептан C_7H_{16}, хотя найденные числа лучше согласуются с составом гексана C_6H_{14}. Не исключена даже возможность, что это октан, так как все эти углеводороды содержат на 100 частей:

	гексан	гептан	октан
углерода	83,72	84,0	84,21
водорода	16,28	16.0	15,73
	100,00	100,00	100,00

Кроме того вещество может содержать в себе небольшую примесь гомологов, с которыми оно связано в нефти, а потому все, что мы можем сказать о нашей жидкости, сводится к тому, что она является парафином, содержащим, вероятно, не менее шести и не более восьми атомов углерода.

В еще более сложных случаях мы совершенно затрудняемся вычислить формулу соединения из результатов анализа.

Многочисленные анализы оранжевого красителя, известного под названием аурин, дали следующие результаты:

	1	2	3
углерод	78,79	78,48	78,42
водород	5,00	5,06	4,89
кислород	16,21	16,46	16,69
	100,00	100,00	100,00

Числа этих столбцов при сложении дают ровно 100, так как в нашем распоряжении нет простых средств для прямого определения количества кислорода. Если мы, определив количество всех элементов, входящих в соединение, находим, что сумма процентных содержаний не равна 100, то мы относим эту разницу за счет кислорода. Следовательно, подвергая соединение полному элементарному анализу, мы должны прежде всего знать, из каких элементов оно состоит, в противном случае, как это иногда и бывало, могут быть допущены значительные ошибки.

Ярким примером в этом отношении является таурин, вещество, впервые полученное Гмелином из печени быка (taurus), анализированное Демарсэ (Demarçay), а также Пелузом и Дюма, причем все они получили сходные между собою результаты. Из этих результатов они вычислили для таурина формулу $C_2H_7NO_5$, которая была всеми принята, хотя она и не соответствовала свойствам вещества. Можно было ожидать, что тело, содержащее столько кислорода, должно быть весьма нестойким, между тем как таурин не изменяется под действием концентрированной серной кислоты на холоду и даже не подвергается разложению при кипячении с концентрированной азотной кислотой.

Так как представлялось совершенно невероятным, чтобы соединение, содержащее 60% кислорода, могло быть таким индиферентным веществом, то Редтенбахер (Redtenbacher) снова исследовал его в лаборатории Либиха и нашел, что при сплавлении с едким кали таурин разлагается с образованием сернистой кислоты. Следовательно таурин содержит серу; его формула — $C_2H_7NO_3S$.

Причиной того, что выдающиеся химики не заметили присутствия в таурине серы, послужило то, что таурин по своим свойствам так сильно отличался от всех известных в то время

сернистых соединений, что никто ни в малейшей степени не подозревал, что в нем может содержаться сера. Кроме того, так как атомный вес серы в точности равен удвоенному атомному весу кислорода, то легко можно было вычислить вышенаписанную простую формулу.

Вернемся к аурину. Мы знаем, что он состоит только из углерода, водорода и кислорода. Однако из процентного состава можно было бы вычислить для него много вероятных формул. Из них мы дадим лишь три вместе с соответствующим каждой из них процентным составом:

	$C_{13}H_{10}O_2$	$C_{19}H_{14}O_3$	$C_{25}H_{18}O_4$
углерод	78,79	78,62	78,53
водород	5,05	4,83	4,71
кислород	16,16	16,55	16,76
	100,00	100,00	100,00

Отсюда видно, что анализ сам по себе не может привести нас к истинной формуле. Нам нужно найти не только наиболее простую формулу соединения, но, если возможно, и его молекулярную формулу. Это легко сделать, если мы в состоянии определить молекулярный вес тела.

Не так давно единственным подходящим средством для нахождения молекулярного веса являлось определение плотности пара, если только тело можно превратить в пар без разложения. Зная плотность, или удельный вес пара, мы можем легко найти, во сколько раз последний тяжелее водорода, а это число, умноженное на два, согласно закону Авогадро, и будет представлять собою молекулярный вес.

Поэтому химик, приступивший к исследованиям в области органической химии, должен быть хорошо знаком не только с методами полного элементарного анализа, но и с методами определения плотности пара.

До недавнего времени для последней цели применялись два метода: метод Гей-Люссака, заключающийся в определении объема пара данного веса, и метод Дюма, в котором находят вес данного объема пара. Первый метод можно применять лишь в случае весьма летучих тел, второй же, хотя и ничем не ограничен в этом отношении, обладает тем недостат-

ком, что требует больших количеств вещества для того, чтобы выгнать воздух из аппарата, — обстоятельство, которое необходимо иметь в виду в случае дорогого вещества.

Поэтому химики стремились усовершенствовать эти методы, и Гофману удалось улучшить метод Гей-Люссака до такой степени, что в этом улучшенном виде указанный метод скоро вошел во всеобщее употребление. С тех пор Виктор Мейер изобрел новые методы и один из них, замечательный по своей простоте и применимости для любой температуры, обычно употребляется в настоящее время.

Зная состав органического соединения и плотность его пара, мы легко можем в большинстве случаев установить его молекулярную формулу. Но иногда решение может быть не вполне достоверным. Так например два углеводорода, очень похожие друг на друга по своим свойствам, дали при анализе следующие числа:

	a	*b*
углерод	94,1	93,8
водород	5,9	6,3
	100,0	100,1
молекулярный вес	180,6	189,0

Количества, соответствующие молекулярным весам, содержат:

	a	*b*
углерода	169,4	177,3
водорода	10,6	11,7
	180,0	189,0

Разделив эти числа на атомные веса, мы получим:

	a	*b*
углеродных атомов	14,1	14,7
водородных атомов	10,6	11,7

Поэтому представляется весьма вероятным, что формула углеводорода *a* есть $C_{14}H_{10}$, и что углеводород *b* является его ближайшим высшим гомологом $C_{15}H_{12}$, хотя, так как при вычислениях ошибки эксперимента накапливались, полученные при анализе числа и не совсем совпадают с этими формулами. Мы можем до некоторой степени исключить означен-

ные ошибки, если вычислим теоретический состав соединений и плотности их паров и сравним полученные числа с данными эксперимента:

	a		b	
	вычислено	найдено из опыта	вычислено	найдено из опыта
углерод	94,38	94,1	93,75	93,8
водород	5,62	5,9	6,25	6,3
	100,00	100,00	100,00	100,1
молекулярный вес	178	180	192	189

Числа, полученные в результате эксперимента, в пределах неизбежных ошибок измерений совпадают с числами, найденными теоретически, и это вполне оправдывает нас в выборе вышенаписанных формул для данных углеводородов, которые, как показали результаты дальнейших исследований, оказались антраценом $C_{14}H_{10}$ и метилантраценом $C_{14}H_9 \cdot CH_3$.

В некоторых случаях определения плотности пара вполне достаточно для того, чтобы вывести молекулярную формулу тела. Для этого нужно лишь знать, что оно принадлежит к определенному ряду, и иметь его в чистом состоянии, что обнаруживается благодаря определению точки кипения. Так, мы легко можем узнать парафин благодаря его сопротивляемости действию холодной концентрированной серной и азотной кислот. Молекулярный вес того парафина, о котором упоминалось на стр. 132, оказался равным 99,3. Отсюда, применяя общую формулу C_nH_{2n+2}, мы находим число атомов углерода при помощи уравнения

$$12n + 2n + 2 = 99{,}3$$
$$n = 6{,}96.$$

Поэтому означенный парафин является гептаном с молекулярным весом 100.

Часто случается, что в результате некоторых окислительных процессов мы получаем кислоты, принадлежащие к определенному ряду, например жирные кислоты. Если мы в состоянии получить их в чистом виде, то их молекулярный вес легко найти, определив количество металла, содержащегося в какой-нибудь средней безводной соли. Наиболее удобными

для этой цели являются серебряные соли, так как они обычно не содержат кристаллизационной воды и при прокаливании дают остаток, состоящий из чистого металла.

Если например такая соль содержит 51,4% серебра, то, беря атомный вес серебра равным 107,7, мы находим, что молекулярный вес этой соли равен

$$\frac{100 \cdot 107,7}{51,4} = 209,4.$$

Эта соль отличается от кислоты наличием в ней одного атома металла вместо одного атома водорода, а потому молекулярный вес кислоты есть

$$(209,4 - 107,7) + 1 = 102,7.$$

Так как общая формула кислот есть $C_nH_{2n}O_2$, то в данном случае мы находим, что

$$12n + 2n + 32 = 102,7$$

$$n = \frac{102,7 - 32}{14} = 5 \text{ (приблизительно)}.$$

Поэтому исследуемое вещество есть валериановая кислота $C_5H_{10}O_2$.

Если нам нужно определить молекулярный вес амина ряда $C_nH_{2n+3}N$, то мы соединяем его хлоргидрат с хлорной платиной и получаем соединение, соответствующее хлороплатинату аммония $(NH_4)_2PtCl_6$ и имеющее общую формулу $(C_nH_{2n+4}N)_2PtCl_6$; это соединение при сгорании выделяет определенное количество чистой платины, что дает возможность легко определить величину n.

Однако в большинстве случаев мы не знаем, к какой группе принадлежит данное соединение. В этом случае, если оно не способно улетучиваться без разложения, единственным способом для установления его молекулярной формулы до недавних времен служило изучение его химических свойств и превращений. Если это соединение есть кислота, то мы должны определить ее основность и анализировать несколько солей. Подобным же образом мы поступаем и в случае соединений с основными свойствами и устанавливаем с боль-

шей или меньшей уверенностью их молекулярные формулы. Большинство соединений углерода не принадлежат ни к кислотам, ни к основаниям, а потому для установления их молекулярной формулы мы вынуждены изучать их химические превращения и стараться либо разложить их на более простые молекулы, либо получить их соединением последних.

К подобному классу веществ принадлежит тростниковый сахар, для которого по его процентному составу мы можем вычислить несколько различных формул, например $C_{11}H_{20}O_{10}$, $C_{12}H_{22}O_{11}$, $C_{13}H_{24}O_{12}$ и т. д.

Если мы будем кипятить тростниковый сахар с разведенной серной кислотой, то он разлагается на равные части виноградного сахара, или декстрозы, и плодового сахара, или левулезы, которые, отличаясь друг от друга своими физическими и химическими свойствами, имеют в точности один и тот же состав:

углерода	40,0%
водорода	6,6%
кислорода	53,4%
	100,0%

Деля эти числа на соответствующие атомные веса, мы получаем отношение

$$C : H : O = 3,3 : 6,6 : 3,3 = 1 : 2 : 1.$$

Следовательно наиболее простая формула есть CH_2O. Но она не может представлять молекулу сахаров, так как тело, обладающее таким простым строением, было бы весьма летучим. И действительно, такое соединение существует; это формальдегид, который при обыкновенной температуре является газообразным телом. Наши же сахары не превращаются в пар, а при нагревании целиком разлагаются, что указывает на их высокий молекулярный вес.

Если мы разделим на атомные веса те числа, которые получаются при анализе тростникового сахара, то мы придем к следующим отношениям:

$$C : H : O = 3,5 : 6,4 : 3,2.$$

Отсюда видно, что тростниковый сахар, разлагаясь на два других сахара, присоединяет воду, но количество ее мы не можем установить из аналитических данных.

Как виноградный, так и плодовый сахары подвержены брожению, причем они разлагаются на равные количества молекул двуокиси углерода CO_2 и алкоголя C_2H_6O. Следовательно их молекулярная формула не может быть менее $C_3H_6O_3$. Если мы теперь вычислим, сколько атомов водорода и кислорода содержится в тростниковом сахаре на каждые три атома углерода, то мы придем к формуле $C_3H_{5,5}O_{2,75}$, а так как число атомов водорода должно быть четное, то наиболее простая формула тростникового сахара есть $C_{12}H_{22}O_{11}$. Она легко объясняет нам образование двух других сахаров:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2C_6H_{12}O_6.$$

К той же формуле приводят нас и другие факты. Либих показал, что при нагревании сахарного раствора с марганцевокислым калием получается средний щавелевокислый калий, перекись марганца и вода, которые образуются согласно уравнению:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + 12KMnO_4 = 6K_2C_2O_4 + 12MnO_2 + 11H_2O.$$

Из этих фактов вытекает, что молекулярный вес различных сахаров не может быть меньше веса, выражаемого вышенаписанной формулой; что он не больше этого веса, — это представляется весьма вероятным из следующих соображений.

Весьма близко к сахарам стоит маннит — вещество, впервые открытое в сгущенном соке итальянского ясеня; его молекула содержит, по всей вероятности, подобно сахарам шесть или число, кратное шести, атомов углерода. Анализ маннита привел к формуле $C_6H_{14}O_6$, которую следует рассматривать как его молекулярную формулу. Последняя не может составлять половины вышенаписанной формулы, так как в противном случае молекула маннита содержала бы нечетное число атомов водорода; она не может быть и удвоена, так как ни одно соединение углерода не может содержать водородных атомов больше, чем парафин с равным числом углеродных атомов, для которого накладывается ограничение формулой C_nH_{2n+2}. Дальнейшее исследование

маннита показало, что он является алкоголем шестивалентного радикала и имеет строение $C_6H_8(OH)_6$. Его нужно рассматривать как производное гексана; и действительно, он превращается в этот парафин при нагревании с избытком иодистоводородной кислоты

$$C_6H_8(OH)_6 + 12HJ = C_6H_{14} + 6H_2O + 6J_2.$$

Далее было найдено, что под действием амальгамы натрия водный раствор плодового сахара превращается в маннит, а виноградный сахар при тех же условиях дает сходное соединение, имеющее тот же состав, как и маннит, и подобно последнему являющееся алкоголем шестивалентного радикала.

В качестве последнего примера мы возьмем аурин (см. стр. 134), образующийся при нагревании фенола со щавелевой и серной кислотами. Так как под действием горячей серной кислоты щавелевая кислота разлагается на воду, окись углерода и углекислый газ, то мы должны заключить, что одно из двух последних соединений действует на фенол и образует аурин. Если мы попытаемся изобразить эту реакцию при помощи простого уравнения, то мы найдем, что это может быть сделано лишь следующим образом:

$$3C_6H_6O + CO_2 = C_{19}H_{14}O_3 + 2H_2O.$$

Исследование аурина показало, что формула $C_{19}H_{14}O_3$ выражает не только его состав, но и молекулярный вес. Аурин, соединяясь с водородом, образует бесцветный лейкоаурин, или триокситрифенилметан, $C_{19}H_{13}(OH)_3$, в котором мы можем заменить гидроксилы водородом и получить трифенилметан $C_{19}H_{16}$ — углеводород с известным молекулярным весом и легко превращающийся снова в лейкоаурин и аурин.

Указанные методы определения молекулярного веса нелетучих органических соединений дают удовлетворительные результаты только тогда, когда мы уже имеем некоторое представление относительно строения этих соединений. В противном случае эти методы могут привести к ошибочным результатам. Поэтому в течение долгого времени ощущалась настоятельная потребность в методе, который давал бы воз-

можность определять молекулярный вес нелетучих соединений так же просто, как это имеет место в случае летучих соединений.

Успехи молекулярной физики показали, что молекулы, содержащиеся в разведенном растворе, ведут себя подобно молекулам газа. Было установлено, что, подобно тому как, согласно закону Авогадро, число молекул различных газов при одних и тех же условиях температуры и давления пропорционально объему газа, так и *растворы различных тел в одном и том же растворителе, содержащие в данном объеме* равное количество растворенных молекул, показывают одинаковые осмотические давления, одинаковые упругости пара и одну и ту же точку замерзания.

Это важное открытие дало нам средство для нахождения молекулярного веса таких тел, которые не превращаются в пар без разложения. Эффект понижения точки замерзания, вызываемый растворяющимся телом в одном из его растворителей, нашел практическое применение и обещает, несомненно, дать важные результаты.

Еще в 1788 г. Благден (Blagden) установил тот факт, что понижение точки замерзания водных растворов неорганических солей пропорционально весу вещества, растворенного в постоянном количестве воды. Этот закон был совсем забыт и только в 1861 г. он был вновь открыт Рюдорфом (Rüdorff). В 1871 г. Коппе (Coppet) снова обратил на него внимание и при этом выяснил, что если указанное понижение точки замерзания брать для определенного количества вещества, растворенного в 100 *г* воды, то это понижение, названное им *коэфициентом депрессии*, является постоянным для данного вещества, а для различных веществ оно находится в прямом отношении к их молекулярным весам.

Выяснение того, что представляют собою эти соотношения, выпало на долю Рауля (Raoult), распространившего исследование как на органические соединения, так и на другие растворители, помимо воды. Рауль установил, что понижение точки замерзания пропорционально весу вещества, растворенного в данном количестве растворителя; другими словами, понижение точки замерзания зависит исключительно

от отношения масс растворенного вещества и растворителя и совсем не зависит от температуры.

Если обозначить наблюдаемое понижение точки замерзания через C, а вес вещества, растворенного в 100 *г* растворителя, через P, то частное $\frac{C}{P}=A$, названное Раулем „полным коэфициентом депрессии“ (coefficient d'abaissement brut), представляет собою понижение точки замерзания, вызываемое 1 *г* вещества, растворенного в 100 *г* воды. Умножая A на молекулярный вес вещества, мы получаем депрессию, которая получилась бы от 1 граммолекулы вещества, растворенного в 100 *г* растворителя, или „истинную молекулярную депрессию“ (abaissement moléculaire vrai), которую мы обозначим буквой T. Следовательно мы будем иметь

$$T=\frac{C}{P}\cdot M.$$

Величина T меняется в зависимости от растворителя, но для одного и того же растворителя она является постоянной для обширной группы соединений. Поэтому ее можно принять за известную величину. Для трех растворителей, которые обыкновенно применяются для определения молекулярных весов, величина T имеет следующие значения:

вода	19
уксусная кислота	39
бензол	49

Таким образом достаточно найти величину A, или коэфициент депрессии точки замерзания, чтобы вычислить молекулярный вес соединения по формуле

$$M=\frac{T}{A}.$$

Возьмем пример: 6,064 *г* тростникового сахара были растворены в 96,28 *г* воды, причем точка замерзания раствора оказалась равной —0,355°. Прежде всего находим A:

$$A=\frac{0,355\cdot 96,28}{6,064\cdot 100}=0,056.$$

Поэтому молекулярный вес равен:

$$M = \frac{19}{0{,}056} = 340.$$

Если мы воспользуемся формулой $C_{12}H_{22}O_{11}$, то для молекулярного веса тростникового сахара мы найдем число 342.

Описанным методом были определены молекулярные веса и других сахаров:

	Вычислено	Найдено
маннит $C_6H_{14}O_6$	182	181
виноградный сахар $C_6H_{12}O_6$ . . .	180	180,2

Броун (Brown) и Моррис (Morris) показали, что этим же способом можно наглядно доказать расщепление молекулы тростникового сахара под действием разведенных кислот, так как полный коэфициент депрессии раствора 0,058, которому соответствует молекулярный вес 328, после обработки этого раствора кислотой увеличивается до 0,109, откуда новый молекулярный вес оказывается равным 175 [1].

Еще большее значение метода Рауля заключается в том, что он дает возможность определить молекулярный вес таких в высшей степени сложных соединений, как крахмал и белок. Однако в этом случае еще остается побороть целый ряд трудностей. Некоторые опыты Броуна и Морриса показали, что молекулярный вес крахмала больше 20 000, между тем как на основании других соображений эти авторы приписывают крахмалу формулу $C_{1200}H_{2000}O_{1000}$, которой соответствует молекулярный вес 32 400 [2].

Найдя *эмпирическую* молекулярную формулу соединения, мы затем должны попытаться установить его *рациональную* формулу. Последний термин был введен Берцелиусом, который под рациональной формулой понимал такую формулу, которая изображает *строение* (constitution) соединения; другими словами, формулу, выражающую отношения данного соединения к другим телам, указывающую на его прошедшее и будущее. Для химика-теоретика само вещество имеет лишь подчиненный интерес; он желает знать, в каком отно-

[1] Journ. Chem. Soc., 1, 610 (1888).
[2] Ibid, 1889, 1, 462.

шении это вещество стоит как к своим прародителям, так и к потомству.

„Очевидно, что мы не можем пренебрегать описанием тела; мы должны знать его физические свойства, так как они служат нам в качестве характеристики для распознавания тела и в качестве критерия его чистоты; они суть доказательства его подлинности“ [1].

Строго говоря, подобные описательные детали не принадлежат к области чистой химии, и недалеко то время, когда они будут составлять ветвь описательной минералогии.

Мы уже видели, как в связи с успехами химии рациональные формулы непрерывно изменялись; при этом допускалось, что одно соединение может иметь несколько рациональных формул. Кекуле в 1859 г. писал: „Какой из различных рациональных формул мы будем пользоваться в определенном случае, это по существу — вопрос удобства. Из того, что было сказано, в правильности допущения различных рациональных формул нельзя сомневаться. В то же время мы не должны забывать, что *рациональные формулы* являются ни чем иным, как формулами, выражающими лишь некоторые отношения. Строения тела они не представляют, они суть лишь выражения для метаморфоз тела и для сравнения различных тел и вовсе не имеют в виду представлять строение тела или расположение атомов в веществе, как таковом“ [2].

И тем не менее, одновременно с этим Кекуле предложил два принципа, образующие основу нашей современной теории, а именно, *что углерод есть четырехвалентный элемент и что его атомы обладают способностью соединяться друг с другом* [3].

Немного позже подобные взгляды были опубликованы Каупером (Couper), повидимому ничего не знавшим о статье Кекуле. Говоря об углероде, Каупер писал:

„Это тело обладает двумя весьма замечательными свойствами:

---

[1] Kekulé, Lehrbuch, **1**, 4.

[2] Ibid., **1**, 157.

[3] Kekulé, Lehrbuch, **1**, 161. Ann. Chem. Pharm., **106**, 151.

1. Оно соединяется с одинаковым числом эквивалентов водорода, хлора, кислорода, серы и т. д.

2. Оно вступает в химическое соединение с самим собой.

Указанные два свойства объясняют, на мой взгляд, все характерные особенности органической химии. Это станет очевидным из дальнейшего.

Второе свойство, насколько мне известно, отмечается здесь впервые, а потому его существование нуждается в доказательстве на основе свойств углерода.

Это доказательство заключается в следующем. Что представляет собою та связь, которая соединяет вместе тела, составленные из 4, 6, 8, 10, 12 и т. д. эквивалентов углерода и стольких же эквивалентов водорода, кислорода и т. п.? В этих телах мы можем, повидимому, удалить весь водород или кислород и заменить их столькими же эквивалентами хлора и т. д. Тогда это будет углерод, соединенный с углеродом".

Показав затем, что ни водород, ни кислород не могут быть связующим элементом, Каупер продолжает: „Все бесчисленные примеры замещения хлором и т. п. имеют тенденцию итти в том же направлении. Они несомненно доказывают, что углерод вступает в химическое соединение с углеродом, образуя наиболее прочные соединения" [1].

Подобные соображения привели к *закону сцепления атомов.*

В то время как ранее предполагали, что различные атомы, образующие молекулу, удерживаются вместе благодаря тому, что каждый атом притягивает все остальные или часть их, а последние в свою очередь действуют силами притяжения на первый атом, удерживая его в определенном положении, теперь возникло убеждение, что подобное притяжение распространяется лишь от атома к атому. Атомы, выражаясь фигурально, связаны друг с другом так, что они образуют цепь; если в ней удалить одно звено, не заменив его другим, то цепь разорвется, соединение разлагается.

---

[1] Phil. Mag. (4), **16**, 104; Каупер пользовался старыми атомными весами углерода, кислорода и т. д.

Зак. 3904. — Карл Шорлеммер.

Звенья такой цепи не состоят из эквивалентных атомов; одновалентный атом имеет лишь одну связь, двухвалентный — две и т. д. При таком представлении строение соединений углерода допускает простое объяснение.

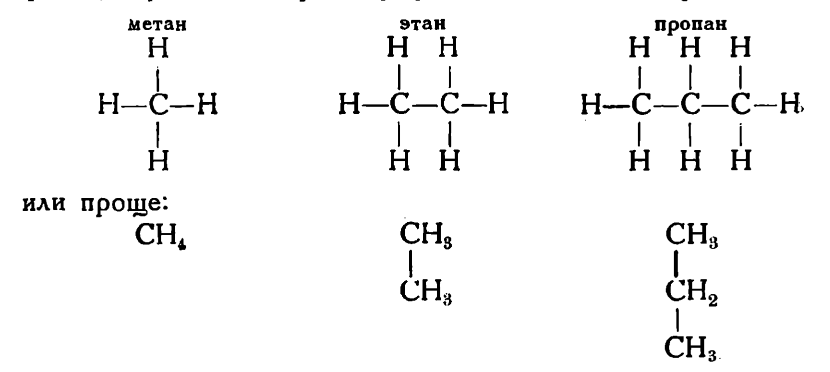
Если соединяются два углеродных атома, то согласно Кекуле наиболее простым, а потому и наиболее вероятным случаем является тот, „когда *одна* единица *сродства* одного углеродного атома вступает в связь с *одной* единицей сродства другого атома. Из $2 \cdot 4 = 8$ единиц сродства двух атомов углерода *две* использованы на то, чтобы связать вместе два атома; остается шесть единиц сродства, которые могут быть заполнены единицами сродства других атомов. Другими словами, группа из двух связанных вместе атомов углерода будет на этом основании шестиосновной, или шестиатомной; она дает соединение с шестью атомами одновалентного элемента, или в общем случае со столькими атомами, чтобы сумма их валентностей равнялась шести.

„Если соединяется более двух углеродных атомов, то новые атомы связываются подобным же образом, так что одна четверть сродства одного атома связывается одной четвертью сродства другого атома. С каждым новым углеродным атомом, вступающим в группу, основность последней увеличивается на два.

„Число водородных атомов, связанных с атомами углерода, выражается поэтому следующей формулой:

$$2 + n(4-2) = 2 + 2n“.$$

Таким образом мы получаем гомологический ряд парафинов, строение которых графически можно изобразить так:



Замещая в членах парафинового ряда один атом водорода другим элементом, или одновалентной группой атомов, мы получаем соединения одновалентного алкогольного радикала C_nH_{2n+1}. Подобные графические формулы применял Каупер, между тем как Кекуле в своем „Lehrbuch" пользовался иными обозначениями.

Некоторые химики, занимавшиеся разработкой закона сцепления атомов, писали формулы, выражающие *структуру* соединений, различными другими способами; но их претензии на приоритет не имели достаточных оснований.

„Благодаря установлению этих двух принципов (стр. 144),—замечает Лотар Мейер,—были упорядочены формулы всех возможных органических соединений. Способ написания этих формул свелся к задаче вычисления сочетаний, перестановок и изменений, решенной много лет тому назад, а применение его к конкретным случаям не требует ни особой сообразительности, ни большого изобретательского таланта. Будем ли мы писать ряды символов, которыми мы, в соответствии с вышеупомянутыми законами, выражаем расположение атомов, слева направо, как это принято в Европе, или справа налево, подобно древним евреям, или сверху вниз, подобно китайцам, — все это дело вкуса или соглашения и имеет лишь второстепенное значение"[1].

Для лекционных иллюстраций мы часто применяем модели. Из них наибольшей известностью пользуются модели, предложенные Кекуле; они состоят из разноцветных деревянных шариков, изображающих атомы, причем прутики, соединяющие шарики друг с другом, соответствуют единицам валентности. Соединяя эти шарики подходящим образом, мы получаем *глиптические* формулы.

Выдающиеся химики возражали против применения подобных иллюстраций на том основании, что они будто бы могут привести учащихся к представлению о том, что атомы имеют шарообразную форму, или что они связаны между собою материальными связями. Для придания наглядности своей атомной теории Дальтон применял квадратные деревянные

[1] Ann. Chem. Pharm., **145**, 124.

дощечки различных цветов, и когда однажды одному из тупых учеников было предложено рассказать об атомной теории, то был получен такой ответ: „Атомы суть квадратные деревянные брусочки, изобретенные доктором Дальтоном".

Но тогда мы могли бы также возражать против применения диаграмм или моделей для иллюстрации параллелограма сил, или, как говорил Генри Уаттс, „против употребления глобуса при изучении географии, опасаясь, как бы студент не приобрел курьезных понятий о медном меридиане или деревянном горизонте" [1].

Графические и глиптические формулы едва ли нужны для объяснения строения простейших соединений углерода. Но они весьма ценны в случае более сложных соединений, главным образом для иллюстрации различия в строении многочисленных соединений, имеющих один и тот же процентный состав, но весьма различные свойства.

VII

Методы определения строения органических соединений. История молочной кислоты. Изомерия.

Теперь мы на простых примерах разъясним, каким образом устанавливается строение органического соединения.

Этиловый алкоголь C_2H_6O представляет собой производное этана и, как показал Франкланд, легко может быть в него превращен. При нагревании с иодистоводородной кислотой алкоголь дает иодистый этил:

$$C_2H_6O + HJ = C_2H_5J + H_2O,$$

который, будучи нагрет под давлением с цинком и водой, превращается в этан:

$$C_2H_5J + H_2O + Zn = C_2H_6 + Z(OH)J.$$

Последний под действием хлора дает хлористый этил:

$$C_2H_6 + Cl_2 = C_2H_5Cl + HCl,$$

а нагревая хлористый этил с едким калием, мы снова получаем этиловый алкоголь:

$$C_2H_5Cl + KOH = C_2H_5 \cdot OH + KCl.$$

Поэтому этиловый алкоголь следует рассматривать как этан, в котором один атом водорода замещен одновалентным радикалом OH (гидроксил).

При окислении алкоголя мы получаем уксусную кислоту, причем два атома водорода замещаются кислородом. Но теперь возникает вопрос: какие два из шести водородных атомов подвергаются при этом замещению? При решении этого вопроса нужно иметь в виду, что уксусная кислота, подобно алкоголю, содержит один гидроксил, что может быть дока-

зано рядом реакций. Так, под действием пятихлористого фосфора на большинство соединений, содержащих гидроксил, последний замещается хлором, причем алкоголь превращается в хлористый этил, а уксусная кислота—в хлористый ацетил C_2H_3OCl, который под действием воды снова разлагается в хлористоводородную и уксусную кислоты

$$C_2H_3OCl + H_2O = C_2H_3O \cdot OH + HCl.$$

Следовательно уксусная кислота образуется из алкоголя при замещении в нем кислородом двух водородных атомов этила, а потому ее строение может быть выражено одной из следующих формул:

```
CH3          HC=O         ,CH2
 |            |         O< |
C=O          CH2         `CH
 |            |           |
OH           OH          OH
```

Чтобы решить, какая из них соответствует истинному строению уксусной кислоты, мы воспользуемся двумя общими методами, а именно, мы попытаемся либо разложить ее молекулу на более мелкие группы известного состава, либо построить эту молекулу из означенных групп.

При нагревании уксусной кислоты с избытком щелочи она разлагается с образованием углекислой соли и болотного газа:

$$C_2H_3NaO_2 + NaOH = Na_2CO_3 + CH_4,$$

а пропуская через концентрированный раствор уксуснокислого калия электрический ток, мы получаем свободный водород, двууглекислый калий и этан:

$$2C_2H_3KO_2 = 2KHCO_3 + H_2 + C_2H_6.$$

Подобное разложение нетрудно объяснить. При электролизе соли ее молекула прежде всего разлагается на металл и остаток. В случае уксуснокислого калия освобождающийся металл вступает в реакцию с водой, выделяя из нее водород и образуя едкое кали, в то время как группа $C_2H_3O_2$ расщепляется на двуокись углерода и метил CH_3. Последний, однако, не может существовать в свободном состоянии, а по-

тому соединяется с другой такой же группой, образуя этан; двуокись же углерода вступает в соединение с едким кали.

Эти разложения указывают на то, что по всей вероятности, только один из двух углеродных атомов уксусной кислоты связан с водородом, и следовательно ее строение выражается первой из вышенаписанных формул, которая легко объясняет образование болотного газа и этана:

$$\begin{array}{ccccccc} CH_3 & & \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & & & & CH_3 \\ | & & & & & & | \\ CO_2 & \vert & H & & H & \vert & CO_2 \end{array}$$

Дальнейшее доказательство правильности этой формулы строения мы находим в синтезе уксусной кислоты из метиловых соединений. Под действием иодистоводородной кислоты на метиловый спирт мы получаем иодистый метил, который при нагревании с цианистым калием превращается в цианистый метил, или уксуснокислый нитрил. Последний при кипячении с раствором едкого кали дает уксуснокислый кали:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C{\equiv}N \end{array} + HOK + HOH = \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C{=}O \\ | \\ OK \end{array} + N\begin{array}{l} {-}H \\ {-}H \\ {-}H \end{array}$$

Сокращенная формула уксусной кислоты $CH_3 \cdot CO \cdot OH$ тождественна с формулой Берцелиуса и формулой теории типов. По Берцелиусу уксусная кислота представляет собою щавелевую кислоту, парно-соединенную с метилом, между тем как, согласно теории типов, окись углерода, соединяясь с метилом, образует группу $CO \cdot CH_3$, которая при образовании уксусной кислоты замещает один атом водорода в молекуле воды. В настоящее время мы предполагаем, что два углеродных атома уксусной кислоты связаны между собою одной единицей сродства; три остальные единицы первого атома насыщены водородом, оставшиеся же свободными единицы второго углеродного атома связаны с двумя атомами кислорода так, что один кислородный атом соединен с углеродом своими двумя единицами сродства, между тем как второй

атом кислорода—только одной единицей, другая же приходится на атом водорода.

Второй поучительный пример, из которого ясно видно, как теория типов постепенно превращалась в теорию сцепления атомов, представляет собою молочная кислота, открытая в 1780 г. Шееле (Scheele) в кислом молоке. После этого молочная кислота исследовалась Берцелиусом и в особенности Либихом, а также Митчерлихом (Mitscherlich), который определил ее состав и, исследовав ее соли, пришел к формуле $C_3H_6O_3$. Последняя была впоследствии подтверждена синтезом молочной кислоты, произведенным впервые Штреккером (Strecker), о чем у нас будет речь в дальнейшем. Жерар из теоретических соображений удвоил формулу Митчерлиха, причем большинство химиков соглашалось с этим изменением до тех пор, пока Вюртц не нашел, что молочная кислота образуется при окислении пропиленового гликоля, или алкоголя двуатомного пропилена C_3H_6. На этом основании образование молочной кислоты представлялось вполне сходным с образованием уксусной кислоты из этилового алкоголя, а потому Вюртц выражал отношение этих двух кислот друг к другу следующими типическими формулами:

этиловый алкоголь	уксусная кислота
$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O$	$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} O$
пропиленовый гликоль	**молочная кислота**
$\left.\begin{matrix} C_3H_6 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$	$\left.\begin{matrix} C_3H_4O \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$

Так как уксусная кислота одноосновна, то Вюртц пришел к выводу, что молочная кислота двуосновна, и этот взгляд как будто подтверждался тем фактом, что пятихлористый фосфор превращает молочную кислоту в хлористый лактил $C_3H_4OCl_2$, который при обработке его этиловым алкоголем дает этиловый эфир хлормолочной кислоты, имеющий следующую рациональную формулу[1]:

$$\left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} Cl \\ C_3H_4O \end{matrix}\right\} \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$$

[1] Ann. Chem. Pharm., **107**, 194.

Против подобного взгляда возражал Кольбе. Он утверждал, что гликоли не являются алкоголями, так как они не дают альдегидов при окислении; они суть гидроокиси, а молочная кислота есть оксикислота:

гидрат окиси пропилена — оксипропионовая кислота

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} CO \cdot H_2O \qquad C_2 \left\{\begin{matrix} H_4 \\ OH \end{matrix}\right\} CO \cdot OH$$

Другими словами, по мнению Кольбе, молочная кислота является пропионовой кислотой, в которой один атом водорода замещен перекисью водорода[1]. Допущение, что последняя может играть роль простого тела и замещать водород, могло бы показаться на первых порах парадоксальным и невероятным и вызвать сильное противодействие; однако в современной химии подобные случаи известны, например замещение хлора или азотистой кислоты водородом, что кажется не менее парадоксальным и все же является общепризнанным фактом.

Хлористый лактил, по мнению Кольбе, является хлористым хлоропропионилом, а соединение, получаемое из него под действием этилового алкоголя, — не что иное, как эфир пропионовой кислоты, что и было доказано экспериментально Ульрихом (Ulrich) в лаборатории Кольбе. Вюртц установил, что хлористый лактил под влиянием воды может быть снова превращен в молочную кислоту, причем Ульрих показал, что эта реакция происходит лишь в присутствии сильного основания, между тем как одна вода разлагает хлористый лактил на хлористоводородную и хлорпропионовую кислоты. Обрабатывая последнюю водородом в момент его выделения, Ульрих превратил ее в пропионовую кислоту, которая, подобно хлорпропионовой и оксипропионовой кислотам, принадлежит к числу одноосновных кислот[2].

---

[1] Кольбе пользовался прежними атомными весами и писал указанные формулы так:

пропиленовый гликоль — молочная кислота

$$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} C_2O_2 \cdot 2HO \qquad HO\left(C_4 \left\{\begin{matrix} H_4 \\ HO_2 \end{matrix}\right.\right) C_2H_2O$$

Ann. Chem. Pharm, **109**, 257.

В своем ответе Кольбе Вюртц писал, что замещение группы HO хлором и следовательно водородом было известно уже давно. Эту группу считали просто водным остатком; рассматривать же ее как перекись водорода, значит строить ничем не оправдываемую гипотезу[1].

Аргумент, что гликоли не дают альдегидов, является, по мнению Вюртца, несущественным, так как нам неизвестен и альдегид метилового алкоголя.

Однако существуют соли молочной кислоты, содержащие два эквивалента металла, например молочнокислое олово, приготовленное Брюнингом (Brüning)[2].

В качестве нового и весьма убедительного подтверждения двуосновной природы молочной кислоты Вюртц выставляет тот факт, что ему удалось получить диэтиловой эфир молочной кислоты; образование же такого соединения, как показал еще Жерар, является весьма характерной особенностью двуосновной кислоты.

Теперь Вюртц делает различие между основностью и атомностью. Следующие соединения, по его мнению, двухатомны:

гликоль	гликолевая кислота	щавелевая кислота
$\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$	$\left.\begin{matrix} C_2H_2O \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$	$\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$

Гликоль, по Вюртцу, нейтральное тело, гликолевая кислота — сильная одноосновная, а щавелевая кислота — сильная двухосновная кислоты, причем основность возрастает с увеличением содержания кислорода. Глицериновая кислота, полученная Дебусом (Debus) при окислении глицерина, по мнению Вюртца, является одноосновной трехатомной кислотой:

глицерин	глицериновая кислота
$\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3$	$\left.\begin{matrix} C_3H_3O \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3$

---

[1] Rèpet. Chim, 1, 343.

[2] Эта соль имеет повидимому такое строение:

$$\begin{matrix} CH_3\cdot CH\cdot O \\ | \\ CO\cdot O \end{matrix} \!\!>\! Sn = Sn \!<\!\! \begin{matrix} O\cdot CH\cdot CH_3 \\ | \\ O\cdot CO \end{matrix}$$

Образование молочной кислоты из пропиленового гликоля соответствует, по Вюртцу, образованию гликолевой кислоты из обыкновенного гликоля, причем обе эти кислоты ведут себя, как сильные одноосновные кислоты. Для оправдания того, что он говорил раньше, Вюртц допускал, что молочная кислота может также выполнять функции слабой двухосновной кислоты[1].

Как мы уже упоминали, Штреккер открыл синтетический способ получения молочной кислоты. Нагревая альдегидаммиак $C_2H_4O \cdot NH_3$ с синильной кислотой в присутствии хлористоводородной кислоты, он получил соединение, названное им аланином $C_3H_7NO_3$, которое под действием азотистой кислоты превращалось в молочную кислоту. Кольбе признал в аланине аминопропионовую кислоту и получил его, нагревая хлорпропионовый эфир с аммиаком, а ученик Кольбе Лаутеманн (Lautemann) превратил молочную кислоту в пропионовую, нагревая ее с иодистоводородной кислотой.

Согласно Кольбе все эти соединения находятся в тесной связи друг с другом; они имеют сходное строение, или принадлежат к одному и тому же химическому типу, так как при помощи простейших процессов замещения они могут быть превращены одно в другое в том или ином направлении. По мнению Вюртца названия хлормолочный и хлорпропионовый эфир являются одинаково подходящими; первым термином выражается тот факт, что хлор может быть замещен сложными радикалами, второй же термин показывает, что это соединение является связующим звеном между молочным и пропионовым рядами. Поэтому можно было бы в зависимости от того, какие реакции мы желаем выразить, написать для означенного соединения две рациональные формулы:

хлормолочный эфир хлорпропионовый эфир

$$\left.\begin{matrix} C_3H_4O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O \qquad \left.\begin{matrix} C_3H_4ClO \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$$

$$Cl$$

„Признаюсь,—говорит Кольбе, — что я не обладаю такой гибкой химической совестью и никогда не подписался бы под

[1] Bull. Soc. Chim., 13 марта 1859.

подобным догматическим утверждением, даже если бы имелось в виду нечто большее, чем слабая гипотеза. Я полагаю, что этими словами Вюртц произнес своей теории приговор“.

Пропионовую и молочную кислоты Кольбе считал производными угольной кислоты [1]:

$[C_2O_2]O_2$, угольная кислота

$HO \cdot (C_4H_5)[C_2O_2], O$ этилугольная, или пропионовая, кислота

$HO \cdot \left(C_4 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ HO_2 \end{matrix} \right. \right)[C_2O_2], O$ оксиэтилугольная, или молочная, кислота.

Он говорил, что двуосновные кислоты образуют средние или кислые соли или эфиры, а также одноосновные амидокислоты и диамиды, молочная же кислота этих соединений не дает; что для установления поглощающей способности кислоты соли олова или других тяжелых металлов совсем не подходят; что вюртцевский молочнокислый этил является ни чем иным, как этиловым эфиром оксиэтилпропионовой кислоты и т. д. [2].

Вюртц же в своем ответе писал, что из его экспериментов с несомненностью вытекает, что молочная кислота есть кислота двухосновная, и в качестве нового аргумента он выставлял тот факт, что при нагревании она дает ангидрид, в то время как мы не знаем ни одной одноосновной кислоты, которая под влиянием нагревания разлагалась бы на воду и ангидрид [3].

Правильным оказался взгляд Кольбе. Молочная кислота действительно является оксипропионовой кислотой, но Кольбе упустил из виду ее отношение к пропиленовому гликолю; ему не пришла в голову мысль, что гликоли являются алкоголями двуатомных радикалов.

Пока продолжалась эта полемика, Кекуле опубликовал первую часть своего учебника, в которой он показал, как легко

[1] C = 6; O = 8.

[2] Ann. Chem. Pharm., **113**, 223.

[3] Ann. Chim. Phys. (3), **59**, 161.

можно объяснить строение молочной кислоты, если итти назад от радикалов к атомам. Он все еще применял типические формулы, но нет ничего легче, как преобразовать их в формулы строения [1].

Молочная кислота содержит два типичных или экстрарадикальных водородных атома, которые отличаются друг от друга так же, как типичный водородный атом уксусной кислоты отличается от такого же атома алкоголя. Один из них поэтому легко замещается металлом, наподобие экстрарадикального водородного атома одноосновной кислоты, между тем как другой может быть замещен кислотным радикалом, подобно водородному атому алкоголей. Молочная кислота является одновременно и одноосновной кислотой и алкоголем. Она есть пропионовая кислота, в которой один водородный атом этила замещен гидроксилом; поэтому ее формула имеет вид $C_2H_4(OH) \cdot CO \cdot OH$. Под действием хлористого фосфора она превращается в хлористый хлорпропионил $C_2H_4Cl \cdot COCl$, который подобно другим хлорангидридам разлагается водой на хлористоводородную и хлорпропионовую кислоту $C_2H_4Cl \cdot CO \cdot OH$. При нагревании хлористого этила с едким кали мы получаем этиловый алкоголь; при помощи подобной же реакции хлорпропионовая кислота превращается в оксипропионовую, или молочную кислоту, и подобно тому, как при нагревании хлористого этила с аммиаком образуется этиламин, так и нагревая хлорпропионовую кислоту с аммиаком, мы превращаем ее в аминопропионовую кислоту $C_2H_4(NH_2)CO \cdot OH$.

При нагревании алкоголя с кислотой мы получаем сложный эфир; так из этилового алкоголя и уксусной кислоты образуется этилацетат, или уксусноэтиловый эфир:

$$CH_3 \cdot CO \cdot OH + HO \cdot C_2H_5 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5 + H_2O.$$

Подобная же реакция имеет место, когда нагревается только одна молочная кислота, так как последняя является одновременно и кислотой и алкоголем; при этом мы получаем

[1] Ладенбург, История развития химии.

сложный эфир, который был назван молочным ангидридом, или лактидом:

$$C_2H_4\left\langle\begin{matrix} OH \\ CO \cdot OH \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} HO \cdot CO \\ HO \end{matrix}\right\rangle C_2H_4 =$$

$$= C_2H_4\left\langle\begin{matrix} O \cdot CO \\ CO \cdot O \end{matrix}\right\rangle C_2H_4 + H_2O.$$

Если молочная кислота представляет собою и кислоту и алкоголь, то аминопропионовая кислота является в одно и то же время и амином и кислотой, поэтому она соединяется с кислотами, и кроме того водород ее кислотного гидроксила может быть замещен металлами. Однако в свободном состоянии она представляет собою вполне нейтральное тело, так как ее кислотная часть соединяется с основной частью, образуя соль следующего строения:

$$C_2H_4\left\langle\begin{matrix} NH_2 \\ CO \cdot OH \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} HO \cdot CO \\ NH_2 \end{matrix}\right\rangle C_2H_4 = C_2H_4\left\langle\begin{matrix} NH_3O \cdot CO \\ CO \cdot ONH_3 \end{matrix}\right\rangle C_2H_4$$

Для того чтобы вывести структурную формулу молочной кислоты, мы должны знать строение группы C_2H_4. Его можно представить одной из следующих формул:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ -CH \\ | \end{matrix} \qquad \begin{matrix} | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \end{matrix}$$

Нетрудно сделать между ними выбор. При окислении молочная кислота разлагается на двуокись углерода и уксусную кислоту. Так как последняя содержит метил, который не может образоваться при окислении, то он следовательно, должен входить в состав молочной кислоты. К подобному же заключению мы приходим в результате штреккеровского синтеза, который в упрощенном виде можно осуществить, нагревая смесь альдегида и цианистоводородной кислоты с хлористоводородной кислотой. Альдегид является первичным продуктом окисления этилового алкоголя; так как, соединяясь с кислородом, он образует уксусную кислоту, а присоединяя водород,

он дает снова алкоголь, то этим самым устанавливается его строение. Соединяясь с цианистоводородной кислотой, альдегид образует оксипропионитрил:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ O{=}CH \end{matrix} + HCN = HO \cdot \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH \\ | \\ CN \end{matrix}$$

который при нагревании с хлористоводородной кислотой дает молочную кислоту:

$$HO \cdot \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH \\ | \\ CN \end{matrix} + HCl + 2H_2O = HO \cdot \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH \\ | \\ CO \cdot OH \end{matrix} + NH_4Cl.$$

Согласно нашей теории может существовать кислота, имеющая тот же состав, что и молочная кислота, но обладающая следующим строением:

$$\begin{matrix} CH_2 \cdot OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO \cdot OH \end{matrix}$$

Подобное соединение известно, и вообще среди соединений углерода встречается много веществ, имеющих одинаковый процентный состав, но резко отличающихся друг от друга физическими и химическими свойствами.

Первый пример такого рода обнаружил в 1820 г. Дальтон в газе, получающемся при перегонке жирных масел, он нашел углеводород, соединяющийся с хлором подобно маслородному газу. Дальтон предполагал, что „атом“ этого углеводорода содержит углерода и водорода вдвое больше, чем маслородный газ, а когда в следующем году его друг Генри (W. Henry) нашел подобный углеводород в светильном газе, Дальтон утверждал, что углеводород из масляного газа, названный им пока супермаслородным газом, состоит sui generis из элементов маслородного газа, отличаясь от него лишь количеством

атомов. „Вероятнее всего, что атом нового газа состоит из двух атомов маслородного газа“ [1].

Подобное предположение вскоре было подтверждено Фарадеем. Масляный газ, введенный в 1815 г. в употребление для осветительных целей Тэйлором (Taylor), накачивался под давлением в 30 *ат* в сосуды и в таком виде рассылался по домам потребителей „Компанией перевозимого газа“. Под давлением часть газа конденсировалась в жидкость, в которой Фарадей признал смесь углеводородов. Один из них, остававшийся жидким и при атмосферном давлении, Фарадей назвал двууглеродистым водородом (bicarburet of hydrogen). Это то, что теперь известно под названием бензола. Другой углеводород оказался новым углеродистым водородом. Фарадей получил его, осторожно нагревая первоначально взятую жидкость и пропуская ее пары через охлаждаемую до —18° трубку, где они снова сгущались в жидкость. При небольшом повышении температуры эта жидкость начинала кипеть и целиком превращалась в пар или газ, прежде чем температура достигала 0°. Фарадей определил состав и удельный вес этого углеводорода и нашел, что он содержит углерод и водород в той же пропорции, как и маслородный газ, но обладает удвоенной, по сравнению с последним, плотностью. Таким образом предположение Дальтона целиком подтвердилось. Показав, что означенный углеводород, подобно маслородному газу, соединяется с равным объемом хлора, Фарадей говорит: „Относительно существования тел, составленных из одних и тех же элементов и в одной и той же пропорции, но отличающихся лишь количеством этих элементов, можно заметить, что, поскольку мы теперь научились отыскивать их, число их, вероятно, будет возрастать“ [2]. Он ссылается затем на тщательные и прекрасные исследования Либиха и Гей-Люссака относительно природы гремучих соединений серебра, ртути и т. п., которые привели к заключению, что эти соединения суть соли новой кислоты, состоящей из одной части кислорода, одной части азота и двух частей углерода или из одной

---

[1] Mém. Manch. Lit. phil. Soc. (2), 4, 64.
[2] Phil. Trans, 440 (1825).

части кислорода и одной — циана, а потому считавшейся подлинной циановой кислотой [1].

С другой стороны, Велер получил из железосинеродистого калия соль, оказавшуюся по его анализу цианистым калием, из которого можно было получить другие соли циановой кислоты, не имеющие однако ничего общего с солями гремучей кислоты, кроме одинаковости их состава [2]. По этому поводу Гей-Люссак в подстрочном примечании указывает, что если бы анализ Велера оказался правильным, то различие между этими соединениями можно было бы объяснить, лишь приписав им различные способы сочетания атомов.

Обсуждая эти интересные результаты в своем „Ежегоднике", Берцелиус писал, что факт существования тел, имеющих один и тот же состав, но обладающих совершенно различными свойствами, имеет столь большое значение и способен оказать такое большое влияние на органическую химию, что этот факт не может быть принят как строго установленный, прежде чем он не подвергнется точному исследованию. „Углерод и водород, — говорит Берцелиус, — соединяются друг с другом в столь многочисленных соотношениях, что смесь двух почти одинаковых летучих веществ можно принять за чистое соединение; поэтому углеводороды являются не подходящими для решения означенного вопроса. Его можно было бы разрешить, если бы соотношения, отмеченные Фарадеем, были найдены также в случае других соединений" [3].

Характер Берцелиуса резко отличался от характера Дальтона, который, не колеблясь, пускался в самые смелые спекуляции по поводу результатов немногих и не всегда точных опытов. Берцелиус, чья точность в работе едва ли была кем-нибудь превзойдена, скоро отказался от старой аксиомы, что тела, обладающие одним и тем же качественным и количественным составом, должны обнаруживать одинаковые химические свойства, ибо он нашел, что виноградная кислота имеет состав одинаковый с виннокаменной кислотой, т. е. что обе

---

[1] Ann. Chim. phys. (2), **24**, 294; **25**, 285.

[2] Ibid., **27**, 190.

[3] Jahresb., **6**, 102.

они состоят из одних и тех же элементов, входящих в одинаковых пропорциях, и обе имеют одинаковую способность насыщения.

„Эксперименты Фарадея,— писал Берцелиус,— как будто показывают, что исключение из этой аксиомы может иметь место, если два тела, обладая одинаковым составом, отличаются друг от друга тем, что одно из них содержит вдвое больше простых атомов, чем другое, хотя относительные соотношения между количествами отдельных элементов одинаковы у обоих тел. В качестве примера могут служить два углеводорода — маслородный газ CH_2 и другой газ, описанный Фарадеем; он легче конденсируется и имеет состав C_2H_4, а следовательно, его удельный вес вдвое больше удельного веса маслородного газа. В данном случае одинаковость состава лишь кажущаяся, ибо сложные атомы этих соединений существенно различны: при равенстве относительных чисел элементарных атомов абсолютные числа атомов не равны. Недавние эксперименты показали, что как абсолютные, так и относительные числа атомов могут быть равны, но сочетание этих атомов может происходить столь различными способами, что по своим свойствам тела, имеющие абсолютно одинаковый состав, оказываются не похожими друг на друга. К подобному выводу мы пришли лишь постепенно. Так, несколько лет тому назад я показал, что существуют два окисла олова, имеющие одинаковый состав, но различные свойства. Вскоре после этого было открыто, что либиховская гремучая кислота и велеровская циановая кислота имеют одинаковый состав и одну и ту же способность насыщения“. Затем Берцелиус дает несколько других примеров, между прочим виннокаменную и виноградную кислоты, и, упомянув о циановокислом аммонии и мочевине, продолжает: „Замечательное открытие Митчерлиха, что тела, состоящие из различных элементов, но содержащие их в одинаковом количестве и расположении, кристаллизируются в одних и тех же формах, или, как мы теперь говорим, являются изоморфными,— это открытие получило таким образом свое дополнение; последнее заключается в установлении того факта, что существуют тела, состоящие из одного и того же числа атомов одинаковых элементов,

но расположенных различным образом, и обладающие поэтому различными химическими свойствами и кристаллическими формами — это тела гетероморфные“. Подобные тела Берцелиус предложил назвать *изомерными* (ἰσομερής, составленный из одинаковых частей) [1].

Маслородный газ и углеводород, открытый Фарадеем, к этому классу, по мнению Берцелиуса, не принадлежат, так как, хотя относительное число их атомов одно и то же, абсолютные числа атомов у них разные, и кроме того, они обладают разными молекулярными весами. На этом основании, как говорит Берцелиус, их можно было бы назвать *полимерными* (πολύς, несколько).

Но существует, по мнению Берцелиуса, еще и третий класс тел, которые кажутся изомерными, но отличаются от настоящих изомеров тем, что они составлены из двух несходных между собою частей, как например сернокислая соль закиси олова $SnO \cdot SO_3$ и основная сернистокислая соль окиси олова $SnO_2 \cdot SO_2$, если бы последняя существовала (Берцелиусу она не была известна), или циановая кислота — соединение воды с окисью циана и циануровая кислота, которую Берцелиус рассматривал, как окись четырехвалентного радикала CNH. Последние два соединения легко переходят одно в другое, а также образуют другие тела, состоящие из двух различных соединений. Поэтому Берцелиус назвал подобные соединения *метамерными* (μετά, в том же смысле, как и в слове „метаморфоз“) [2].

С тех пор было обнаружено много других тел подобного рода. Многие из них, например изомерные алкоголи и жирные кислоты, предвидел еще Кольбе своим пророческим глазом; но его теория приводила его иногда к таким предсказаниям, которые, противореча закону сцепления атомов, не осуществлялись. Теперь этот закон позволяет нам объяснить большинство случаев изомерии; некоторые кажущиеся исключения из этого закона исчезли с прогрессом науки, а другие несомненно также разделят их участь.

---

[1] ahresb., **11**, 44; Pogg. Ann., **19**, 326.

[2] Iahresb., **12**, 63.

Мы не должны забывать, что наша современная теория не является догматом, но непрерывно изменяется согласно закону диалектики.

Успехи, сделанные в течение последних тридцати лет, легче всего обнаружить, если сравнить наши современные взгляды со взглядами, которых придерживались раньше.

„Общим термином *изомерный*, — говорит Кекуле, — мы обозначаем такие тела, которые имеют один и тот же процентный состав, но обладают различными свойствами [1].

Полимерными мы называем такие вещества, в которых изомерия обусловливается различием молекулярных весов; они имеют одинаковую эмпирическую формулу, но различные молекулярные формулы“.

К ним между прочим принадлежат олефины.

„Термин „*метамерные*“ мы применяем по отношению к таким изомерным телам, которые имеют один и тот же молекулярный вес, но которым мы приписываем различное относительное расположение атомов; иначе говоря, это — тела, имеющие одни и те же эмпирические молекулярные формулы, но различные формулы строения“.

Число таких тел необычайно велико. Кекуле причисляет к ним:

алкоголи и их эфиры,
жирные кислоты и их сложные эфиры,
амины,
сложные мочевины,
гомологи щавелевой кислоты и их сложные эфиры и т. д.

Так, пропиловый алкоголь метамерен с метилэтиловым эфиром, пропионовая кислота — с метилацетатом и этилформиатом, пропиламин — с метилэтиламином и триметиламином и т. д.

„Во всех этих и многочисленных других случаях мы объясняем метамерию различием радикалов, содержащихся в соединениях. В других случаях мы находим, что метамерные тела содержат одинаковые радикалы, но их метамерия объясняется

[1] Lehrb., 1, 183.

тем, что одни и те же радикалы различным образом группируются в молекуле:

оксаметан		этилоксаминовая кислота	
$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_2O_2 \end{matrix}\right\} N$		$\left.\begin{matrix} H \\ C_2H_5 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right\} N$	
$\left.C_2H_5\right\} O$		$\left.H\right\} O$	

„В то время как во всех этих случаях мы можем притти к некоторым заключениям относительно причины изомерии, пользуясь рациональными формулами, выведенными из поведения соответствующих тел, и объясняем эти случаи полимерией или метамерией, существует сравнительно много изомеров, для которых при современном состоянии наших знаний мы не можем подыскать объяснения или даем лишь объяснение неполное.

„Причина заключается в том, что во многих случаях одно или оба изомерных тела оказываются изученными настолько недостаточно, что мы не в состоянии выразить их поведение рациональными формулами. С другой стороны, часто оказывается, что различные тела, которым мы при современном состоянии науки должны приписать одну и ту же рациональную формулу, обладают различными свойствами. Такого рода изомерию иногда называли изомерией в узком смысле слова (isomer im engeren Sinne)".

К подобного рода изомерам Кекуле причислял углеводы с общей эмпирической формулой $C_6H_{10}O_5$ — крахмал, декстрин, камедь, клетчатку, а также сахары $C_{12}H_{22}O_{11}$, к которым принадлежат тростниковый и молочный.

К этим же изомерам Кекуле относил многие эфирные масла с формулой $C_{10}H_{16}$, а также различные соединения, имеющие одну и ту же типическую формулу, как например:

Малеиновая кислота
Фумаровая кислота $\Big\}$ $\left.\begin{matrix} C_4H_4O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$

Салициловая кислота
Оксибензойная кислота $\Big\}$ $\left.\begin{matrix} C_7H_4O \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$

„К наиболее замечательным примерам необъяснимой изомерии принадлежат те сравнительно простые хлориды, из

которых один образуется под действием пятихлористого фосфора на альдегид, а другой — при непосредственном соединении этилена с хлором, или под действием пятихлористого фосфора на гликоль. Как по способу образования, так и по своим свойствам они должны рассматриваться как хлориды двуатомного радикала, имеющие одинаковую рациональную формулу:

хлористый этилиден	хлористый этилен
$C_2H_4 \cdot Cl_2$	$C_2H_4 \cdot Cl_2$ “

Упомянув о некоторых других примерах, Кекуле говорит: „Очевидно, что все случаи изомерии, для которых до сих пор не найдено объяснения, со временем, когда соответствующие вещества будут исследованы более подробно, сведутся к случаям полимерии или метамерии, т. е. причину различия между такого рода изомерными телами нужно искать в различии молекулярных весов или в неодинаковом соотношении атомов внутри молекулы“.

К изомерам, т. е. телам, у которых тождество состава сопровождается различием в свойствах, следует отнести также те тела, которые, обнаруживая полную аналогию в большинстве своих, главным образом основных *химических* свойств, показывают значительную разницу в свойствах *физических*.

К ним принадлежат тела, существующие в различных оптических модификациях, как например различные модификации винной кислоты, яблочной кислоты и т. д., причем одна модификация вращает плоскость поляризации света вправо, а другая — влево.

VIII

Изомерные парафины. Первичные, вторичные и третичные алкоголи Метамерные эфиры и сложные эфиры. Ненасыщенные соединения.

Теперь мы попытаемся сравнить только что установленные взгляды с теми следствиями, которые вытекают из закона сцепления атомов, выбирая для этой цели в качестве наиболее простого примера парафины.

Начальный член этого ряда — болотный газ, или метан CH_4 — существует только в одной модификации и, согласно закону сцепления атомов, изомеров иметь не может. Второй член — этан C_2H_6 — долгое время считался существующим в двух изомерных модификациях. Одну из них получили Кольбе при электролизе уксусной кислоты и Франкланд при нагревании иодистого метила с цинком. Указанную модификацию первоначально считали свободным радикалом *метилом* CH_3, но затем, когда было установлено, что согласно закону Авогардо молекулярная формула этого углеводорода должна быть удвоена, то этой модификации дали название *диметил*. Вторая модификация была получена Франкландом при нагревании иодистого этила с цинком и водой. Франкланд назвал эту модификацию *гидридом этила*.

Указанные два углеводорода изображались следующими формулами:

$$\text{диметил} \quad \left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} \qquad \qquad \text{этилгидрид} \quad \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\}$$

Эти и другие предполагаемые изомерные углеводороды Кекуле описывал, не пытаясь объяснить их изомерию. Чтобы дать такое объяснение, впоследствии было сделано допущение, что четыре единицы сродства углерода имеют неодинаковое

значение. Однако Крум Броун (Crum Brown) показал, что подобную гипотезу необходимо отбросить. Пытаясь объяснить изомерию диметила и этилгидрида, Бутлеров доказывал, что в первом из них два углеродных атома связаны между собой двумя единицами сродства одного и того же рода, названными им вторичными единицами сродства; это, по его мнению, те единицы, которые в иодистом метиле CH_3J насыщены иодом. В этилгидриде углеродные атомы связаны, по мнению Бутлерова, тем же способом, как и в других соединениях этила, и вероятно так же, как и в других соединениях ацетила, к которым принадлежит цианистый метил, или ацетонитрил $CH_3 \cdot CN$. Следовательно одна единица сродства принадлежит метилу, а другая — циану, причем вторая отличается от первой. Бутлеров назвал ее первичной единицей сродства. Таким образом по Бутлерову, углеродные атомы диметила связаны между собою двумя вторичными единицами сродства, а углеродные атомы этилгидрида — одной вторичной единицей и одной первичной.

„Но, развивая этот аргумент дальше, мы приходим, — говорит Крум Броун, — к абсурду; так, углеродный радикал уксусной кислоты $CH_3 \cdot CO_2H$ тот же, что и углеродный радикал оксиуксусной кислоты $CH_2(OH) \cdot CO_2H$, а этот в свою очередь тождествен с углеродным радикалом щавелевой кислоты $CO(OH) \cdot CO \cdot OH$ и следовательно с радикалом щавелевого нитрила, или газообразного циана $CN \cdot CN$. Но в последнем два углеродных атома связаны двумя первичными единицами сродства, а до этого мы доказали, что в ряде уксусной кислоты эти углеродные атомы связаны первичной единицей одного атома и вторичной единицей другого. Следовательно очевидно, что по крайней мере одно из наших предположений неправильно“ [1].

В то же время было доказано, что не только физические, но и химические свойства диметила и этилгидрида вполне тождественны, так как оба эти соединения превращаются хлором в хлористый этил [2]. С тех пор тождество четырех

[1] Trans. Roy. Soc. Edin., 23, 707.

[2] Schorlemmer, Proc. Roy. Soc., 13, 225; Journ. Chem. Soc. new series, 2, 263.

единиц сродства углерода было подтверждено множеством других доказательств.

Если это действительно так, то следующий член парафинового ряда пропан C_3H_8 может существовать только в одном виде, следующий член C_4H_{10} — в двух, а член C_5H_{12} — в трех. Все они и только они известны:

```
                         бутан                изобутан
                          CH3                 CH3 CH3
                          |                      \ /
                          CH2                    CH
                          |                      |
                          CH2                    CH3
                          |
                          CH3
температура кипения       +1°                    —17°

                         пентан     изопентан    тетраметилметан
                          CH3       CH3 CH3            CH3
                          |            \ /             |
                          CH2          CH        CH3—C—CH3
                          |            |               |
                          CH2          CH2             CH3
                          |            |
                          CH2          CH3
                          |
                          CH3
температура кипения       38°          30°             9,5°
```

По мере перехода к высшим членам ряда число изомеров очень быстро возрастает, как это видно из следующей таблицы:[1]

Число углеродных атомов	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Число парафинов	1	1	1	2	3	5	9	18	35	75	159	355	802

Из этого множества парафинов нам известно лишь незначительное количество и среди них 48 парафинов с установленным строением. Однако нет никакого сомнения, что все парафины, предсказанные теорией, могут быть получены.

[1] Cayley, Brit. Assoc. Rep., 257 (1876); Hermann, Ber. deutsch chem. Ges., 13, 792.

Подобно другим гомологическим рядам на примере парафинов видно, как постепенное усложнение молекулярной структуры сопровождается непрерывным изменением физических свойств членов ряда*. Начальный член ряда метан CH_4 — представляет собою газ, при температуре — 164° конденсирующийся в жидкость, а при более низкой температуре затвердевающий в снегообразную массу. Наивысший член парафинного ряда с известным составом, полученный сравнительно недавно, был пентатриаконтан $C_{35}H_{72}$ — белое кристаллическое тело, плавящееся при 74,7° и кипящее под уменьшенным давлением лишь при 331°. В настоящее время нам известен еще более высокий член ряда, гексаконтан $C_{60}H_{122}$, плавящийся при 101—102° и разлагающийся при кипении даже под пониженным давлением.

„Каждый новый член образуется прибавлением CH_2 к молекуле предыдущего члена, и это количественное изменение молекулы образует каждый раз качественно отличное тело“[1].

Если заменить в парафине один атом водорода другим элементом или радикалом, то мы получим соединения одновалентных радикалов. Эти радикалы были названы алкогольными радикалами, так как алкоголи были первыми и наиболее подробно исследованными соединениями этих радикалов. И в настоящее время алкоголи являются обыкновенно исходными продуктами для получения других производных. Алкоголи суть гидроокиси, а потому число их изомеров, предсказываемых теорией строения, больше числа парафиновых изомеров.

Мы знаем один метиловый алкоголь $CH_3 \cdot OH$, один этиловый алкоголь $C_2H_5 \cdot OH$, но два пропиловых алкоголя $C_3H_7 \cdot OH$, четыре бутиловых $C_4H_9 \cdot OH$ и т. д.:

	пропиловые	*алкоголи*
	первичный	вторичный
	CH_3	CH_3
	|	|
	CH_2	$CH \cdot OH$
	|	|
	$CH_2 \cdot OH$	CH_3
температура кипения	97°	82°

[1] F. Engels, Herrn Eugen Dühring's Umwälzung der Wissenschaft, 104; см. Маркс и Энгельс, Собр. соч., т. XIV, стр. 127*.

бутиловые алкоголи

	нормальный первичный	нормальный вторичный	изобутиловый первичный	изобутиловый третичный
	CH_3	CH_3	$CH_3\ CH_3$	$CH_3\ CH_3$
	CH_2	CH_2	CH	$C \cdot OH$
	CH_2	$CH \cdot OH$	$CH_2 \cdot OH$	CH_3
	$CH_2 \cdot OH$	CH_3		
температура кипения	117°	97°	109°	82,5°

В настоящее время известно 60 алкоголей, и возникает вопрос, какие средства имеются в нашем распоряжении для установления их строения. Для этой цели мы применяем тот же прием, каким мы пользовались при установлении строения уксусной кислоты.

В 1853 г. Ч а н с е л ь (Chancel) открыл пропиловый алкоголь в сивушном масле спирта, получаемого из выжимок при производстве виноградного вина. Подобно этиловому алкоголю пропиловый алкоголь дает альдегид C_3H_6O и кислоту $C_3H_6O_2$, известную под названием пропионовой кислоты. Эта кислота была получена синтетически из этилового алкоголя путем превращения его в цианистый этил, или пропионитрил $C_2H_5 \cdot CN$ и кипячения последнего с раствором едкого кали. Если пропионовую кислоту превратить в ее кальциевую соль и, смешав последнюю с формиатом кальция, подвергнуть ее сухой перегонке, то кислота восстановится до пропионового альдегида:

$$C_2H_5 \cdot CO \cdot OH + HCO \cdot OH = C_2H_5 \cdot COH + CO_2 + H_2O.$$

Под действием амальгамы натрия на водный раствор этого альдегида последний соединяется с водородом и превращается в пропиловый алкоголь, которому мы поэтому должны приписать строение, выражаемое первой из вышенаписанных формул.

Второй пропиловый алкоголь был получен Ф р и д е л е м (Friedel) из ацетона, или диметилкетона C_3H_6O, представ-

ляющего собою изомер пропилового альдегида[1]. Ацетон образуется при сухой перегонке уксуснокислых солей; о нем упоминает еще Либавий (Libavius), получивший его перегонкой свинцового сахара. Ацетон образуется также при пропускании паров уксусной кислоты через раскаленную докрасна трубку. Вильямсон считал ацетон метиловым ацетилом и приписывал ему формулу $CH_3 \cdot C_2H_3O$, которая впоследствии была приведена к виду $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$. Указанное строение ацетона было затем подтверждено Фрейндом (Freund), получившим ацетон под действием цинкметила на хлористый ацетил:

$$Zn\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} + 2 \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COCl \end{matrix} = 2\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + Zn\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}$$

Точно так же легко объясняется образование ацетона из уксусной кислоты:

$$2\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ OH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + CO_2 + H_2O$$

Под действием амальгамы натрия на водный раствор ацетона он превращается во вторичный пропиловый алкоголь. Последний при окислении снова дает ацетон, который при дальнейшем окислении разлагается на уксусную и муравьиную кислоты, причем последняя частично сгорает в двуокись углерода и воду.

Первый бутиловый алкоголь был открыт в 1852 г. Вюртцем. Вместе с пропиловым и другими алкоголями он встречается в различных родах сивушного масла. Окисляясь, бутиловый алкоголь дает альдегид и кислоту, которую считали тождественной с масляной кислотой, найденной в коровьем

---

[1] Либих производил термин альдегид от alcohol dehydrogenatum, так как альдегиды получаются из алкоголей при отнятии от них двух атомов водорода. Но обыкновенно альдегиды называются по кислотам. Так мы говорим ацетальдегид, пропиональдегид и т. д. вместо этиловый альдегид, пропиловый альдегид и т. д. Однако Международный химический конгресс в Париже предложил в будущем пользоваться второй номенклатурой.

масле и легко получаемой также при особого рода брожении сахара. В то время еще не подозревали о существовании изомерных алкоголей и кислот, а потому считали бутиловый алкоголь настоящим гомологом трех первых членов ряда. Все же казалось странным, что он кипит при столь низкой температуре 108—109°. Герман Копп (Kopp) нашел, что в гомологическом ряде алкоголей точка кипения повышается приблизительно на 19° с присоединением группы CH_2; поэтому, так как этиловый и пропиловый алкоголи кипят соответственно при 78,4° и 97°, точка кипения бутилового алкоголя должна быть около 116°.

Эрленмейер, а также Марковников в 1865 г. нашли, что кислота, образующаяся при окислении бутилового алкоголя, не тождественна с обычной масляной кислотой. Поэтому они назвали ее изомасляной кислотой. Они получили ее синтетическим путем, нагревая вторичный иодистый пропил с цианистым калием и выпаривая образовавшийся вместе с иодистым калием изобутиловый нитрил $(CH_3)_2CH \cdot CN$. Таким образом было установлено строение изобутилового алкоголя, как его с тех пор стали называть.

Дальнейшее доказательство различия обеих масляных кислот нашли Дюппа (Duppa) и Франкланд. Замещая в уксусной кислоте два атома водорода метилом, они получили изомасляную кислоту, между тем как при замещении в той же уксусной кислоте одного водородного атома этилом они получали обыкновенную масляную кислоту, прѐдставляющую собой продукт окисления нормального первичного алкоголя. Последний алкоголь Либен (Lieben) и Росси (Rossi) получили синтетическим путем из масляной кислоты, применяя для этой цели тот же метод, каким они пользовались при восстановлении пропионовой кислоты до пропилового алкоголя.

Третий бутиловый алкоголь был открыт в 1863 г. де-Люйном (de Luynes). Последний получил его из эритрита $C_4H_6(OH)_4$, тела, близко родственного манниту, при помощи реакции, которая никаких указаний относительно строения этого алкоголя не давала. Но так как этот алкоголь ведет себя очень сходно со вторичным пропиловым алкоголем, давая при окислении метилэтилкетон, то его строение не вызывало

сомнений. Метилэтилкетон был получен синтетическим путем из хлористого ацетила и цинкэтила $(C_2H_5)_2Zn$; соединяясь с водородом, он образует вторичный бутиловый алкоголь, а при окислении разлагается на две молекулы уксусной кислоты:

$$\begin{matrix} CH_3 & CH_3 \\ | & | \\ CO - & CH_2 \end{matrix} + 3O = 2 \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \cdot OH \end{matrix}$$

Третичный бутиловый алкоголь открыл в 1863 г. Бутлеров. Он нашел, что от прибавления избытка цинкметила к хлористому ацетилу постепенно образуется кристаллическое тело, которое разлагается водой с образованием третичного бутилового алкоголя, метана и гидрата окиси цинка. В этой реакции прежде всего образуется ацетон, который затем соединяется с цинкметилом, и на образовавшееся таким образом тело действует вода по следующему уравнению:

$$\begin{matrix} CH_3 \diagdown \\ CH_3 \rightarrow \\ CH_3 \diagup \end{matrix} C - O - Zn - CH_3 + 2H_2O =$$

$$= \begin{matrix} CH_3 \diagdown \\ CH_3 \rightarrow \\ CH_3 \diagup \end{matrix} C - OH + CH_4 + Zn(OH)_2.$$

Что образующийся при этом алкоголь имеет указанное строение, это с тех пор было доказано различными способами. При окислении этот алкоголь не дает ни альдегида, ни кетона, но разлагается на уксусную кислоту и муравьиную кислоту, или продукты окисления последней.

Разобранные примеры показывают, как устанавливается строение алкоголей. Последние делятся на три различные группы: *первичные, вторичные и третичные* алкоголи. Чтобы установить, к какой из этих групп принадлежит алкоголь, мы должны лишь исследовать продукты его окисления.

Первичный алкоголь при окислении дает прежде всего альдегид, который легко подвергается дальнейшему окислению, образуя кислоту, молекула которой содержит столько же углеродных атомов, как и алкоголь.

Вторичный алкоголь, окисляясь, дает сначала кетон, который труднее поддается воздействию окисляющих агентов,

чем альдегид, но при дальнейшем окислении расщепляется на две части: один алкогольный радикал остается соединенным с карбонилом и дает жирную кислоту, между тем как второй алкогольный радикал окисляется тем же путем, как окислялся бы соответствующий алкоголь.

Третичный алкоголь расщепляется при окислении на три части: один из алкогольных радикалов остается связанным с углеродным атомом, удерживавшим вместе всю группу, между тем как два других алкогольных радикала образуют те же продукты окисления, как и соответствующие алкоголи.

Однако, они являются лишь окончательными продуктами. Бутлеров нашел, что третичный бутиловый алкоголь дает, кроме уксусной кислоты и двуокиси углерода, также немного ацетона. Это легко объясняется тем, что алкоголь, окисляясь, дает прежде всего муравьиную кислоту и ацетон:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3-C-OH \\ | \\ CH_3 \end{array} + 3O = CH_2O_2 + \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array} + H_2O$$

последние же при дальнейшем окислении превращаются в уксусную кислоту, воду и двуокись углерода.

Но удивительно, что Бутлеров при окислении третичного бутилового спирта получил также небольшое количество изомасляной кислоты и, кроме того, нашел, что и другие третичные алкоголи ведут себя подобным же образом, давая ничтожные количества кислоты, содержащей то же число углеродных атомов, как и алкоголь. Бутлеров объяснял это так: третичные алкоголи легко разлагаются на воду и олефин, последний же при некоторых условиях снова соединяется с водой, образуя третичный алкоголь, но в то же время образуется небольшое количество и первичного алкоголя, например:

$$\begin{array}{c} CH_3\ \ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C\cdot OH \\ | \\ CH_3 \end{array} = \begin{array}{c} CH_3\ \ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ \| \\ CH_2 \end{array} + H_2O = \begin{array}{c} CH_3\ \ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ CH \\ | \\ CH_2\cdot OH \end{array}$$

Физические свойства соединений углерода могут также служить для определения их строения. Так например было найдено, что нормальные соединения, под которыми мы подразумеваем соединения с одной цепью углеродных атомов, всегда кипят при более высокой температуре, чем их изомеры.

В смоле из кеннельского каменного угля и в американской нефти был обнаружен ряд парафинов, отличающихся от известных до этого их изомеров тем, что они обладали более высокой точкой кипения. Строения этих изомеров тогда не знали, но оно скоро выяснилось, когда было установлено, что они содержат группу $(CH_3)_2CH$, к которой присоединена единственная цепь углеродных атомов. Отсюда вывели заключение, что углеводороды из каменноугольной смолы и нефти должны иметь более простое строение и что они представляют собою нормальные соединения. Дальнейшее исследование целиком подтвердило это предположение.

Кроме того известно, что первичный алкоголь всегда кипит при более высокой температуре, чем изомерный вторичный алкоголь, а точка кипения последнего выше точки кипения третичного алкоголя.

Соединения, имеющие одинаковый состав и один и тот же молекулярный вес, мы называем *изомерами в собственном смысле* (isomere im engeren Sinne), если все углеродные атомы их связаны вместе.

Слово *метамерный* применяется к соединениям, подобным эфирам или аминам, в которых тождество молекулярных формул обусловливается группировкой различных радикалов около атома некоторого многовалентного элемента, отличного от углерода. Поэтому углеродные атомы в метамерных телах не располагаются непрерывной цепью. Пропиловый и изопропиловый алкоголи суть изомеры, а этиловый эфир $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ и метилпропиловый эфир $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\end{matrix}\right\}O$ являются метамерами.

Науман показал, что в случае изомерных алкоголей и метамерных эфиров точка кипения тем ниже, чем ближе к середине цепи помещается кислород:

	Температура кипения
Первичный бутиловый алкоголь $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$	116°
Вторичный бутиловый алкоголь $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$	97°
Метилпропиловый эфир $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$	50°
Диэтиловый эфир $CH_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_3$	35,5°

Парафины и их производные были названы *насыщенными* соединениями, между тем как соединения, получающиеся из них при отнятии водорода, получили название *ненасыщенных*, так как последние способны соединяться с элементами хлорной группы, галоидоводородными кислотами и с другими молекулами.

Физические свойства олефинов почти совпадают со свойствами соответствующих парафинов; они имеют один и тот же удельный вес, одинаковые точки кипения и т. д. Но нет ничего легче, как отличить олефин от парафина. При прибавлении к олефину брома сейчас же исчезает окраска, развивается тепло, а от *присоединения* брома образуется дибромид; наоборот, при смешении брома с парафином медленное изменение наступает лишь при выставлении смеси на свет, причем в результате происходящего при этом *замещения* образуется бромистоводородная кислота.

Для объяснения строения олефинов были предложены три гипотезы:

1. Они содержат углеродный атом со свободными единицами сродства.

2. Они содержат двувалентный атом углерода.

3. Два углеродных атома олефинов связаны вместе двумя единицами сродства от каждого из них.

Первая гипотеза имела несколько лет тому назад много приверженцев. Обсуждая ее, Лотар Мейер писал:

„Она не заключает в себе философского затруднения; нет ничего удивительного в том, что при некоторых условиях одна или более единиц сродства остаются ненасыщенными; наоборот, следовало бы удивляться, если бы такие свободные единицы не существовали.

Допущение ненасыщенных единиц сродства неизбежно по отношению к некоторым соединениям, как например: окись азота NO, окись углерода CO, пары ртути Hg, кадмия Cd,

хлористая ртуть HgCl. Кроме того, это допущение необходимо для объяснения существования двух различных веществ C_2H_3Cl, одно из которых было получено Реньо из этилена, а другое — Гарниц-Гарницким (Harnitz-Harnitzky) из фосгена и альдегида“ [1].

Согласно этой гипотезе наиболее простой олефин, этилен, или элаил, как его раньше называли, должен существовать в других изомерных видах:

$$\begin{array}{ccc} CH_3 & \qquad & CH_2- \\ | & & | \\ CH= & & CH_2- \end{array}$$

Опыты, предпринятые Мейером и Толленсом (Tollens), для получения второго этилена не увенчались успехом. Но существование двух монохлорэтиленов казалось несомненным. Один из них, названный *хлористым винилом*, был получен Реньо из двуххлористого этилена, который под действием нагретого спиртового раствора едкого кали терял элементы хлористоводородной кислоты:

$$C_2H_4Cl_2 + KOH = C_2H_3Cl + KCl + H_2O.$$

Второй монохлорэтилен согласно Гарниц-Гарницкому, назвавшему его *хлорацетеном*, образуется под действием карбонилхлорида на альдегид:

$$C_2H_4O + COCl_2 = C_2H_3Cl + HCl + CO_2.$$

Существование этих двух тел представляло большой интерес, так как его можно было объяснить лишь гипотезой о свободных единицах сродства или гипотезой о двувалентном углероде. Если бы эти гипотезы оправдались в этом простом случае, то они оставались бы в силе и для более сложных случаев.

Поэтому Кекуле и Цинке (Zincke) повторили опыты Гарницкого. Так как из их теоретических соображений возможность существования хлорацетена представлялась мало вероятной, то они решили самостоятельно получить это тело, чтобы с ним ознакомиться.

---

[1] Ann. Chem. Pharm., **139**, 285.

„Представляются четыре возможности:

1. Хлорацетен действительно является изомером винилхлорида, и оба они обладают одинаковым молекулярным весом.

2. Указанные два соединения полимерны, и хлорацетен при расщеплении его молекулы дает более легкий пар.

3. Быть может, хлористый винил был получен не вполне чистым, в чистом же состоянии он тождествен с хлорацетеном.

4. Возможно также, что утверждение относительно хлорацетена основано на ошибке, или даже на выдумке (Schwindel).“

В результате своих исследований Кекуле и Цинке нашли, что утверждения Реньо были совершенно правильны, но что хлорацетен, помимо других замечательных свойств, обладает свойством не существовать! Он оказался смесью карбонилхлорида, альдегида и паральдегида [1].

Согласно гипотезе о двувалентном углероде может существовать только один этилен $CH_3—CH$. Однако легко доказать, что этилену свойственно другое строение. При нагревании этилендибромида $C_2H_4Br_2$ с водой под давлением мы получаем этиленовый алкоголь, или гликоль $C_2H_4(OH)_2$, который под действием хлористоводородной кислоты превращается в этиленхлоргидрин $C_2H_4(OH)Cl$; окисляя же последний, мы получаем хлоруксусную кислоту $CH_2Cl \cdot CO \cdot OH$. Отсюда следует, что хлоргидрин представляет собою хлорэтиловый алкоголь $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot OH$, и что радикал этилен имеет строение $CH_2—CH_2$.

Следующий гомолог этилена, пропилен C_3H_6, согласно гипотезе о свободных единицах сродства, должен существовать в четырех модификациях;

метилэтилен	триметилен	диметилметилен	этилметилен
CH_3	$CH_2—$	CH_3	CH_3
|	|	|	|
$CH—$	CH_2	$C=$	CH_2
|	|	|	|
$CH_2—$	$CH_2—$	CH_3	$CH=$

[1] Ber. deutsch. chem. Ges., 3, 129 и 136.

Обыкновенный пропилен соответствует первой из вышенаписанных формул. Это доказывается тем фактом, что мы можем легко превратить этот углеводород в пропиленовый алкоголь, или пропиленовый гликоль, и далее в молочную кислоту (стр. 152).

Однако нам известно по четыре дихлорида $C_3H_6Cl_2$ и дибромида $C_3H_6Br_2$ вышеуказанного радикала. Так как они при нагревании с натрием дают один и тот же пропилен, то из этого было сделано заключение, что существует только один пропилен. Его можно получить, нагревая первичный или вторичный иодистый пропил со спиртовым раствором едкого кали. Пропилен может снова соединяться с иодистоводородной кислотой, образуя вторичный иодид, что в свою очередь доказывает приписанное ему строение.

Совсем недавно был открыт второй пропилен. При осторожном нагревании бромистого триметилена $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ с натрием получался углеводород, который снова соединялся с бромом, образуя триметилендибромид, а при соединении с иодистоводородной кислотой давал первичный иодистый пропил.

Эти и подобные им случаи изомерии можно объяснить, не прибегая к гипотезам о свободных единицах сродства или о двувалентном углероде. В этилене и в обыкновенном пропилене два углеродных атома связаны вместе двумя единицами сродства от каждого из них:



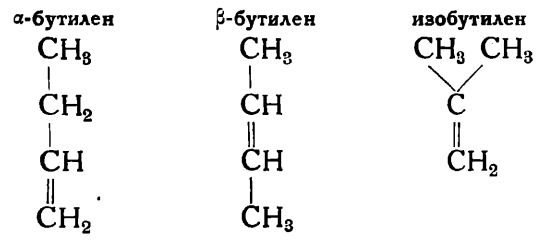
Эта двойная связь легко разлагается в простую под действием брома, иодистоводородной кислоты и т. п. Изомерный пропилен, или триметилен, отличается от своего изомера не только тем, что он дает изомерные соединения, но также и тем, что последние образуются труднее, т. е. что бром и иодистоводородная кислота соединяются с триметиленом более медленно, чем с обыкновенным пропиленом. Из этого следует, что триметилен не содержит свободных единиц срод-

ства, а потому мы предполагаем, что его углеродные атомы образуют замкнутую цепь:

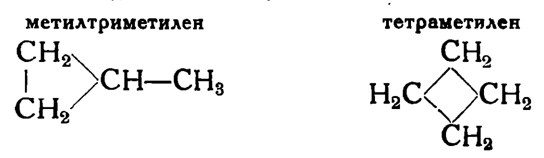
```
      H   H
       \ /
        C
       / \
H—C—C—H
    /    \
   H      H
```

Мы уже видели, что существуют четыре иодистых бутила C_4H_9J. Но, нагревая их с едким кали, мы получаем только три бутилена C_4H_8. Один из них получается из первичного иодида, второй — из вторичного, и оба эти олефина способны вновь соединяться с иодистоводородной кислотой, образуя вторичный иодид. Третий бутилен получается из иодистого изобутила и из третичного иодистого бутила; соединяя его с иодистоводородной кислотой, мы снова получаем третичное соединение.

Поэтому бутилены обладают следующим строением:



Кроме этих трех могут существовать следующие бутилены, хотя они еще и не получены*:



Отнимая от олефинов два атома водорода, мы приходим к ряду C_nH_{2n-2}, от которого можно перейти к ряду C_nH_{2n-4} и т. д. Эти углеводороды содержат несколько двойных или тройных связей; подобно олефинам они соединяются с элементами хлорной группы и их водородными кислотами, превращаясь в конце концов в тела парафинового типа.

Так например дипропинил $CH \vdots C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \vdots CH$, присоединяя восемь атомов брома, дает октобромид $C_6H_6Br_8$.

Парафины и их производные образуют обширную группу, названную группой *жирных тел*, или *алифатических соединений* (ἄλειφαρ, жирный). Это название возникло благодаря тому, что первые члены группы, послужившие предметом наиболее тщательного изучения, были жирные кислоты. Соединения, получающиеся из парафинов при отнятии от них части водорода, иногда называются *ненасыщенными телами*; Кекуле назвал их „wasserstoffärmere Verbindungen“ (соединения, более бедные водородом).

IX

Ароматические соединения. Гипотеза Кекуле. Продукты двойного замещения бензола. Взгляды Ладенбурга. Таутомерные формулы. Расположение атомов в пространстве. Геометрическая изомерия. Взгляды Кольбе.

Второму многочисленному классу соединений углерода было дано название *ароматических соединений*, так как большинство из них, встречающееся в природе, найдено в летучих эфирных маслах, бальзамах и других телах, обладающих приятным запахом. Они отличаются от алифатических соединений тем, что содержат сравнительно больше углерода; поэтому Кекуле назвал их „kohlenstoffreichere Verbindungen" (соединения, более богатые углеродом).

Что касается строения этих веществ, то определенного мнения на этот счет не высказывалось вплоть до 1865 г. когда Кекуле предложил теорию, пролившую неожиданный свет на всю эту группу, которой до тех пор отчасти мало интересовались. Влияние этой теории на развитие теоретической и технической химии было столь велико, что 25-летняя годовщина ее появления была отмечена 11 марта 1890 г. большим химическим празднеством, на котором были представлены химики всех групп и национальностей[1].

„Если бы мы пожелали дать себе отчет относительно атомного строения ароматических соединений, то мы должны были бы объяснить следующие факты:

1. Все ароматические соединения, даже самые простые, сравнительно более богаты углеродом, чем соответствующие, соединения класса жирных тел.

2. Среди ароматических соединений, как и среди жирных тел, существует большое количество гомологических веществ.

---

[1] Kekule, Bull. Soc. chim., **1**, 98 (1865); Ann. Chem. Pharm., **137**, 129; Ber deutsch. chem. Ges. **23**, 1265.

3. Наиболее простые ароматические соединения содержат по крайней мере шесть углеродных атомов.

4. Все производные ароматических веществ обнаруживают некоторое родовое сходство; все они также принадлежат к группе „ароматических соединений". В тех случаях, когда имеют место более энергичные реакции, часть углерода нередко освобождается, но главный продукт содержит по меньшей мере шесть атомов углерода. С образованием этих продуктов разложение прекращается, если только органические группы не будут разрушены полностью.

Указанные факты подтверждают предположение, что все ароматические соединения содержат общую группу, или можно сказать, общее *ядро*, состоящее из шести атомов углерода. Внутри этого ядра имеет место более тесное сочетание углеродных атомов, расположенных более компактно, и в этом заключается причина того, что ароматические соединения сравнительно более богаты углеродом. Остальные углеродные атомы могут соединяться с ядром тем же способом и на основании того же закона, как и в случае группы жирных тел; этим объясняется наличие гомологических соединений".

Согласно Кекуле шесть атомов углерода, образующих ароматическое ядро, связаны друг с другом попеременно то одной, то двумя единицами сродства, так что они образуют кольцо, или замкнутую цепь, содержащую шесть свободных единиц сродства. Если последние насыщены водородом, то мы получаем бензол, или бензен C_6H_6, представляющий собою наиболее простое ароматическое соединение и имеющий следующее строение:

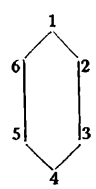
```
        H     H
         \   /
          C—C
         //   \\
     H—C       C—H
         \   /
          C=C
         /   \
        H     H
```

Бензол можно назвать метаном ароматической группы, так как все другие соединения получаются из него при замещении в нем водородных атомов другими элементами или радикалами.

Формула Кекуле объясняет также следующие факты:

1. Изомерные продукты однократного замещения бензола не существуют, и все водородные атомы этого углеводорода равноценны.

2. Замещая в бензоле два атома водорода другими элементами или радикалами, называемыми *боковыми цепями*, мы можем получить три изомерных соединения не зависимо от того, каковы были замещающие группы: одинаковые или разные. Это было доказано экспериментально и легко объясняется тем, что замещающие элементы или радикалы занимают различное положение в кольце. Если представить себе бензол в виде шестиугольника, в шести углах которого располагаются углеродные атомы,



то легко видеть, что могут существовать три дибромобензола $C_6H_4Br_2$, так как атомы брома могут занимать следующие положения: 1 : 2, 1 : 3 и 1 : 4. Всякое другое расположение тождественно с одним из вышеуказанных.

3. Помимо того, что обыкновенно бензол дает продукты замещения хлором или бромом, он может при некоторых условиях давать продукты присоединения, соединяясь с двумя, четырьмя и шестью атомами этих элементов, но не с бо́льшим количеством их.

Выставляя свою теорию, Кекуле говорил: „Некоторые химики, повидимому, держатся того мнения, что бензол и его гомологи можно получить из углеводородов жирной группы при помощи простого отнятия водорода, благодаря чему углеродные атомы соединятся друг с другом более тесно. Я

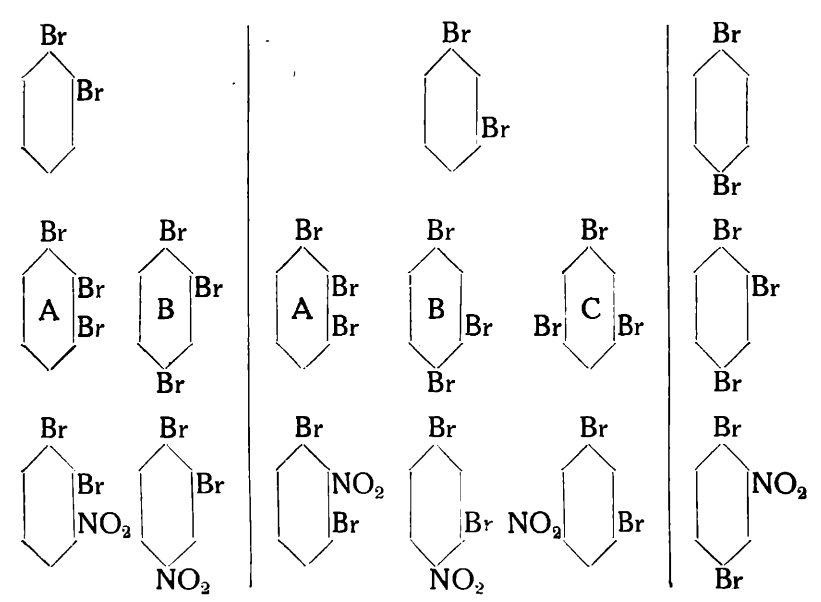
не могу разделять эту точку зрения и думаю, что углеводород формулы C_6H_6, если и может быть получен путем отнятия водорода из C_6H_{12}, будет изомерным, но не тождественным с бензолом".

Указанный углеводород впоследствии был открыт; это — дипропинил, о котором мы уже упоминали. Затем было установлено, что он легко образует октобромид. Бензол же ведет себя совершенно иначе; он соединяется с бромом не легко, и мы не можем присоединить к нему более шести атомов брома или хлора. Образование подобных продуктов присоединения бензола вполне аналогично образованию соединений этилена, причем двойная связь углеродных атомов превращается в единичную связь, но кольцо остается нетронутым. Под действием щелочей на этилендибромид $C_2H_4Br_2$ мы получаем монобромэтилен C_2H_3Br; в результате подобной же реакции бензол гексабромид $C_6H_6Br_6$ превращается в трибромбензол $C_6H_3Br_3$.

Коль скоро был установлен тот факт, что бензол может давать три изомерных двузамещенных производных, как возник вопрос о нахождении относительного расположения замещающих частей. Первая попытка такой ориентировки была не вполне удачна, но вскоре были найдены методы, при помощи которых строение двузамещенных продуктов было прочно установлено. Мы прежде всего опишем метод Кернера (Körner).

Исходя из предположения об равноценности шести водородных атомов бензола, Кернер для определения положения заместителей применял метод, основанный на следующих принципах:

Орто-соединение (1 : 2) с одинаковыми заместителями при замещении третьего водородного атома может дать два трехзамещенных производных. При тех же условиях *мета*-соединение (1 : 3) дает три трехзамещенных производных, *пара*-соединение (1 : 4) — только одно. Если новый заместитель тождествен с прежними, то образуется только три трехзамещенных продукта; если же новый заместитель отличается от прежних, то получается шесть трехзамещенных продуктов, как это показано на следующей диаграмме:



Из этой диаграммы видно, что в дибромбензоле, дающем три трибромбензола или три нитродибромбензола, атомы брома занимают положение 1 : 3.

Ортодибромбензол с положением 1 : 2 дает лишь два трибромбензола и только два нитродибромбензола.

Наконец парадибромбензол (1 : 4) дает только один трибромбензол и один нитродибромбензол.

Подобным же образом Кернер[1] установил строение многих других двузамещенных продуктов.

Почти в то же время Петр Грисс (Peter Griess) применил указанный принцип для того, чтобы установить строение трех диамидобензолов $C_6H_4(NH_2)_2$, полученных им путем отнятия двуокиси углерода от шести диамидобензойных кислот $C_6H_3(NH_2)_2CO_2H$:

CO_2H CO_2H CO_2H

NH_2 NH_2 NH_2 NH_2 NH_2 NH_2

[1] Gas. Chim. ital., 4, 305; Journ. Chem. Soc., 1, 204 (1876).

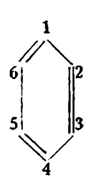
CO_2H NH_2 NH_2 $\quad$ CO_2H NH_2 NH_2 $\quad$ CO_2H NH_2 NH_2

Из первой из этих кислот он получил парадиамидобензол, плавящийся при 147°; две следующие кислоты дали ему ортодиамидобензол с точкой плавления 99°, и, наконец, три последние дали метадиамидобензол, плавящийся при 63°.

Подобным же образом было установлено строение множества других производных бензола и их гомологов.

Так, салициловая кислота отождествлена с ортооксибензойной кислотой $C_6H_4(OH)CO_2H$, в оксибензойной кислоте признали мета-соединение, и мы знаем еще и третью модификацию, или параоксибензойную кислоту.

Против формулы Кекуле возражал Ладенбург, указывая на то, что должны существовать четыре изомерных двузамещенных продукта бензола, так как положение 1:2 не тождественно с положением 1:6:[1]



Два заместителя, находящиеся в положении 1:2, соединены с двумя углеродными атомами, связанными между собой одной единицей сродства, между тем как заместители, находящиеся в положении 1:6, соединены с двумя атомами углерода, связанными между собой двойной связью. Вопрос о том, тождественны ли положения 1:3 и 1:5, оказывается более простым и на него можно ответить утвердительно.

Если бы, как полагает Ладенбург, положения 1:2 и 1:6 были тождественны, то такая же тождественность должна иметь место для двух кротоновых кислот:

[1] Ber. deutsch. Chem. Ges., 7, 1226.

$$\begin{array}{ccc} CH_3 & & CH_2 \\ | & & \| \\ CH & & CH \\ \| & & | \\ CH & & CH_2 \\ | & & | \\ CO_2H & & CO_2H \end{array}$$

Но изомерия этих кислот зависит не только от различного расположения связей атомов углерода, но и от различного распределения между ними атомов водорода.

В. Мейер возражал Ладенбургу, указывая на то, что разница между положениями 1:2 и 1:6 обусловливается не различным расположением атомов, но лишь различным порядком сцепления, а потому эта разница столь неуловима, что кажется сомнительным, чтобы такое тонкое различие оказывало бы сколько-нибудь заметное влияние на свойства соединения[1].

Кекуле стал на другую точку зрения. По его мнению на возможном различии между двузамещенными производными 1:2 и 1:6 слишком настаивают; это различие берет свое начало скорее из применяемой формы, чем из тех идей, для которых форма доставляет лишь несовершенное выражение. Чтобы показать, что никакого различия не существует, Кекуле выставил следующую гипотезу:

„Мы должны считать, что атомы в системах, которые мы называем молекулами, находятся в непрерывном движении. Подобный взгляд, часто высказывающийся физиками и химиками, я уже обсуждал в первой части своего учебника. Но насколько мне известно, до сих пор не было дано никаких разъяснений по поводу вида этого внутримолекулярного движения. Химики должны во всяком случае выставить требование, чтобы подобная механическая гипотеза согласовалась с законом сцепления атомов. Поэтому планетарное движение в данном случае не приемлемо; внутримолекулярное движение должно быть такого рода, чтобы атомы, образующие систему, удерживали одно и то же относительное рас-

[1] Ann. Chem. Pharm., **156**, 265; **159**, 24.

положение; другими словами, чтобы они возвращались к среднему положению равновесия.

„Если теперь из многочисленных допущений, которые могут быть сделаны по этому поводу, выбрать то, которое наиболее полно соответствует химическим требованиям и совпадает с гипотезами современных физиков относительно движения молекул, то наиболее вероятным покажется следующее предположение:

„Простые атомы системы движутся навстречу друг другу по прямой линии и отскакивают при ударе, как упругие тела. То, что мы называем валентностью, имело бы тогда механическое значение. Валентность представляет собой число ударов, производимых одним атомом на часть другого атома в единицу времени. При одной и той же температуре за время, в течение которого одновалентные атомы двуатомной молекулы ударяются друг о друга один раз, двувалентные атомы двуатомной молекулы за это время успеют столкнуться друг с другом два раза. В молекуле, состоящей из одного двувалентного атома и двух одновалентных, число ударов в единицу времени при одних и тех же условиях будет равно двум для двувалентного атома и по одному для каждого одновалентного атома.

„Если два атома четырехвалентного углерода связаны между собою одной единицей сродства от каждого из них, то они сталкиваются друг с другом один раз в единицу времени или в то время, в течение которого одновалентный атом водорода делает полное колебание. Кроме того в течение той же единицы времени наши углеродные атомы встретят три других атома. Углеродные атомы, связанные между собой двумя единицами сродства, в единицу времени дважды встретятся друг с другом и столько же раз с другими атомами и т. д.

„Если теперь мы применим эти положения к бензолу, то формула, которую я предложил, выразит следующее: в единицу времени каждый углеродный атом, делая полное колебание, один раз сталкивается с другим углеродным атомом, два раза с третьим и один раз с водородным атомом.

„Если мы изобразим бензол известной шестиугольной формулой и сосредоточим свое внимание на одном из угле-

родных атомов, например на атоме, обозначенном цифрой 1:

```
       HC   CH
        /4  3\
    HC<        2>CH
       \\6  1//
       HC   CH
```

то мы можем выразить все столкновения, в которые он входит с другими атомами в единицу времени, так:

$$2,\ 6,\ h,\ 2, \qquad (1)$$

здесь h обозначает столкновение с атомом водорода. Во вторую единицу времени этот же углеродный атом, который только что встретился с номером 2, вернется опять к 6 и в течение второй единицы времени будет иметь такие столкновения:

$$6,\ 2,\ h,\ 6. \qquad (2)$$

„Если столкновения в течение первой единицы времени выражаются вышенаписанной шестиугольной формулой, то столкновения за вторую единицу времени изобразятся формулой:

```
       HC   CH
       //4  3\\
    HC<5       2>CH .
       \ 6  1/
       HC = CH
```

„Следовательно один и тот же углеродный атом в течение первой единицы времени связан двойной связью с одним из соседних углеродных атомов, а в течение второй единицы времени — с другим.

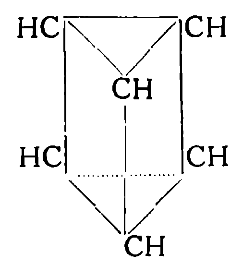
„Найдем полное число всех столкновений, которые один углеродный атом имеет в течение первых двух единиц времени и которые затем повторяются периодически. Эти столкновения будут:

$$2,\ 6,\ h,\ 2,\ 6,\ 2,\ h,\ 6.$$

„Мы видим, что каждый углеродный атом сталкивается с двумя другими углеродными атомами, с которыми он непосредственно связан, одинаковое число раз или что он находится в одном и том же отношении к каждому из своих соседей. Обыкновенная формула бензола изображает столкно-

вения углеродных атомов, имеющие место лишь в течение первой единицы времени, или только лишь одну фазу; отсюда возник взгляд, что двузамещенные производные бензола, соответствующие положениям 1:2 и 1:6, должны быть различны. Если бы предлагаемая мною гипотеза или подобная ей оказались правильными, то из них вытекало бы, что указанное различие лишь кажущееся и в действительности не существует".

Согласно Ладенбургу строение бензола можно объяснить более просто, если допустить, что углеродные атомы занимают углы шестиугольной призмы:



Указанная формула объясняет существование трех двузамещенных продуктов, продуктов присоединения и т. п. так же легко, как и формула Кекуле. Дальнейшее подтверждение эта формула нашла в следующих фактах.

Под действием азотистой кислоты на протокатеховую кислоту $C_6H_3(OH)_2CO_2H$ или пирокатехин $C_6H_4(OH)_2$ образуется соединение, названное *карбокситартроновой кислотой* $C_4H_4O_7$, так как она легко разлагается на двуокись углерода и тартроновую кислоту $CH(OH)(CO_2H)_2$. Поэтому карбокситартроновой кислоте было приписано следующее строение:

$$\begin{array}{c} CO_2H \\ | \\ HO-C-CO_2H \\ | \\ CO_2H \end{array}$$

Она содержит один углеродный атом, соединенный с тремя другими атомами углерода, а так как она получается при помощи простой реакции из простых производных бензола, то казалось весьма вероятным, что тот же способ связи угле-

родных атомов должен быть и в ароматическом ядре, а это говорит в пользу формулы призмы.

Однако Кекуле нашел, что карбокситартроновая кислота имеет формулу $C_4H_6O_8$ и что она не трехосновная кислота, а двуосновная, превращающаяся при восстановлении в одну из винных кислот. Кекуле затем получил ее из так называемой нитровинной кислоты $C_2H_2\,(ONO_2)_2\,(CO_2H)_2$ и показал, что она представляет собою диоксивинную кислоту:

$$\begin{array}{l} CO_2H \\ | \\ C\begin{cases} OH \\ OH \end{cases} \\ | \\ C\begin{cases} OH \\ OH \end{cases} \\ | \\ CO_2H \end{array}$$

Хотя это строение и не противоречит формуле призмы, но теперь образование карбокситартроновой кислоты из пирокатехина конечно объясняется более просто при помощи шестиугольной формулы.

То же самое имеет место и в случае образования трихлорфенояблочной кислоты, которую Кариус получил, действуя серной кислотой и хлористокислым кальцием на бензол:

$$C_6H_6 + 3ClO_2H = C_6H_7Cl_3O_5 + H_2O.$$

При нагревании этой кислоты с баритовой водой она превращается в фенаконитовую кислоту:

$$C_6H_7Cl_3O_5 + H_2O = C_6H_6O_6 + 3HCl,$$

последняя же при нагревании с иодистоводородной кислотой давала янтарную кислоту $C_4H_6O_4$. Для объяснения этой замечательной реакции Кариус (Carius) предполагал, что при этом имеет место полимерное превращение. Впоследствии Кариус нашел, что фенаконитовая кислота тождественна с фумаровой кислотой $C_4H_4O_4$. Это объясняло образование янтарной кислоты, но трихлорфенояблочная кислота попрежнему

оставалась загадочным телом, и разложение ее на хлористоводородную и фумаровую кислоты не поддавалось объяснению. Поэтому Кекуле и Штреккер предприняли новое исследование этой кислоты. Во введении к своей статье они говорят: „Если суммировать кратко результат наших критических исследований, то мы можем назвать его „игра ошибок". Трихлорфенояблочная кислота не образуется по уравнению Кариуса и не соответствует той формуле, которую он ей приписал. При обработке щелочами она не выделяет хлористоводородную кислоту и не дает фумаровой кислоты; но тем не менее фенаконитовая кислота Кариуса представляет собою фумаровую кислоту".

Кекуле и Штреккер нашли, что трихлорфенояблочная кислота есть не что иное, как трихлорацетилакриловая кислота, которая при нагревании с баритовой водой разлагается на хлороформ и малеиновую кислоту:

$$C_5H_3Cl_3O_3 + H_2O = C_4H_4O_4 + CHCl_3.$$

Малеиновая кислота изомерна с фумаровой кислотой и, как мы увидим позже, легко в нее превращается. Таким образом последнее утверждение Кариуса получило объяснение.

Трихлорацетилакриловая кислота не образуется из бензола при помощи простой реакции, но одновременно получается много двузамещенных продуктов, между прочим хлорированные хиноны. Эта кислота получается также под действием хлористой кислоты на хинон, причем это легче всего объяснить предположением, что она образуется из монохлорхинона по следующему уравнению:

$$\begin{array}{ccc} & CO & \\ HC & & CCl \\ \| & & \| \\ HC & & CH \\ & CO & \end{array} + 2ClO_2H = \begin{array}{ccc} & CO & \\ HC & & CCl_3 \\ \| & & \\ HC & & \\ & CO \cdot OH & \end{array} + CO_2 + H_2O$$

Если мы попытаемся, как утверждают Кекуле и Штреккер, объяснить образование этой кислоты, исходя из призмати-

ческой формулы, то мы встретимся не с непреодолимыми трудностями, но с полной невероятностью. „В этом случае мы прежде всего вынуждены допустить разрыв пяти простых связей углеродных атомов. Три из них разрываются через отделение освобождающегося и не принимающего в дальнейшем участия в реакции атома углерода, что, конечно, не должно казаться чем-либо особенным; две другие связи разрываются как раз таким образом, что образуется нормальная углеродная цепь, какая например существует в трихлорацетилакриловой кислоте. Кроме того мы должны сделать самое невероятное предположение, а именно, что из простой углеродной связи получается двойная связь при тех условиях, при которых гораздо более вероятно было бы ожидать разрыв имеющейся двойной связи".

Правильность шестиугольной формулы была затем доказана Байером (Baeyer). Чтобы его доказательство было нам понятно, мы должны прежде всего упомянуть об образовании весьма важного соединения, о котором мы будем говорить более подробно в дальнейшем. Это соединение, названное ацетоуксусным сложным эфиром, образуется под действием натрия на этилацетат. Для объяснения этой реакции были предложены две гипотезы; из них мы упомянем пока только об одной. Согласно этой гипотезе вышеупомянутая реакция протекает по следующему уравнению:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \cdot OC_2H_5 \\ \\ CH_3 \\ | \\ CO \cdot OC_2H_5 \end{array} + 2Na = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CHNa \\ | \\ CO \cdot OC_2H_5 \end{array} + NaOC_2H_5 + H_2$$

При обработке полученного вещества уксусной кислотой натрий замещается водородом, и мы получаем чистое соединение $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5$.

Подобным же образом натрий действует и на другие сложные эфиры. Так, этиловый эфир янтарной кислоты дает с натрием натриевое соединение сукцинилянтарного эфира:

$$\begin{array}{l} CO \cdot OC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO \cdot OC_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} CO \cdot OC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO \cdot OC_2H_5 \end{array} + 4Na = \begin{array}{c} CO \cdot OC_2H_5 \\ | \\ CH \\ OC \quad CHNa \\ NaHC \quad CO \\ CH \\ | \\ CO \cdot OC_2H_5 \end{array}$$

$$+ 2NaO \cdot C_2H_5 + 2H_2$$

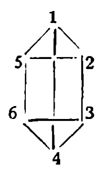
Если продукты этой реакции обработать кислотой, то мы получим сложный эфир, который образуется также под действием натрия на бромацетоуксусный эфир с выделением бромистоводородной кислоты.

Окисляясь, сукцинилянтарный эфир превращается в диэтилдиокситерефталат $C_6H_2(OH)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$, образующийся также при обработке натрием дибромацетоуксусного эфира. Диэтилдиокситерефталат обладает весьма своеобразными свойствами, образуя либо белые, либо зеленые кристаллы. Последние получаются при низкой температуре, а при нагревании превращаются в белые. Попеременным нагреванием и охлаждением кристалл можно сколько угодно раз превратить из одной модификации в другую, и если это производить достаточно быстро, то получается впечатление, как будто бы кристаллы попеременно сжимаются и расширяются, так как одновременно с изменением цвета меняется и форма.

Из этилового сложного эфира мы можем получить свободную диокситерефталевую кислоту, которую можно представить либо формулой Кекуле, либо формулой Ладенбурга:

$$\begin{array}{c} CO_2H \\ | \\ C \\ HO \cdot C \quad CH \\ HC \quad C \cdot OH \\ C \\ | \\ CO_2H \end{array} \qquad \begin{array}{c} CO_2H \\ | \\ C \\ HO \cdot C \quad CH \\ CH \quad C \cdot OH \\ C \\ | \\ CO_2H \end{array}$$

Конечно первая из этих формул объясняет образование кислоты более просто, чем вторая; последняя формула не может быть принята вообще, так как при нагревании кислота разлагается на двуокись углерода и гидрохинон, или парадиоксибензол $C_6H_4(OH)_2$, в котором гидроксилы занимают положение 1 : 4. Если мы теперь перенумеруем углы призмы:



то, применяя кернеровский метод определения положения, мы будем иметь:

1 : 2 = мета,

1 : 3 = орто,

1 : 4 = пара.

Следовательно принимая призматическую формулу, мы не могли бы при данных обстоятельствах получить пара-соединения, но вместо него получили бы ортодиоксибензол, или пирокатехин.

Из этих и подобных им наблюдений Байер заключил, что шесть углеродных атомов бензола образуют кольцо и что продукты, образующиеся соединением бензола или его производных с шестью атомами водорода или других одновалентных элементов, являются производными гексаметилена, обладающего следующим строением[1]:

CH_2

H_2C CH_2

H_2C CH_2

CH_2

Из двадцати четырех единиц сродства углеродных атомов бензола двенадцать единиц использованы для образования

[1] Ber. deutsch. Chem. Ges., **19** (1803).

кольца, шесть насыщены водородом, а остальные шесть единиц, согласно Кекуле, образуют двойные связи трех пар углеродных атомов. Байер нашел, что терефталевая кислота $C_6H_4(CO_2H)_2$ соединяется с двумя, четырьмя или шестью атомами водорода, причем в последнем случае образуется гексагидротерефталевая, или гексаметилендикарбоновая, кислота $C_6H_{10}(CO_2H)_2$. Это вещество напоминает по своим свойствам насыщенное алифатическое соединение; оно не соединяется ни с бромом на холоду, ни с бромистоводородной кислотой и не разрушается под действием щелочного раствора марганцевокислого калия. Тетрагидротерефталевая кислота $C_6H_8(CO_2H)_2$ легко окисляется и соединяется с одной молекулой брома или бромистоводородной кислоты. Из этого мы должны заключить, что она содержит двойную связь подобно олефинам. Дигидротерефталевая кислота окисляется еще более легко, а также соединяется с двумя молекулами брома или бромистоводородной кислоты; следовательно она должна содержать две двойные связи. Поэтому если бы терефталевая кислота содержала три двойные связи, то она легко соединялась бы с тремя молекулами брома и была бы менее стойким телом, чем две вышеупомянутые гидротерефталевые кислоты. Однако это не так — терефталевая кислота представляет собою столь же прочное соединение, как и гексагидротерефталевая кислота. Следовательно и формула Кекуле оказывается неподходящей, а потому Байер заменил ее другой формулой, которую Кекуле предложил еще в 1866 г. и согласно которой углеродные атомы образуют симметричное кольцо, в котором углерод трехвалентен. Однако сам Кекуле не настаивал на применении этой формулы благодаря трудности объяснения трехвалентности углерода, никогда не наблюдавшейся в жирной группе.

Указанное затруднение Байер преодолевает, располагая атомы в пространстве. Он предполагает, что шесть атомов углерода, вследствие притяжения свободных связей, так повернуты на осях, образуемых сторонами шестиугольника, что направление этих связей стремится внутрь к плоскости кольца, причем шесть точек воздействия расположены симметрично внутри кольца и нейтрализуют друг друга, так что

они практически не производят никакого действия; другими словами, углерод является трехвалентным:

Четвертая единица сродства каждого углеродного атома, насыщенная водородом, направлена перпендикулярно к плоскости чертежа, а потому водородные атомы расположены в плоскости, параллельной той, в которой находятся атомы углерода.

На формуле изображены две группы противоположных сил, причем центральные связи стремяться стянуть кольцо к средней точке, а связи, направленные к периферии, стремятся раздвинуть кольцо.

В бензоле эти силы уравновешивают друг друга, но коль скоро две центральные связи соединяются с водородом, равновесие нарушается, и напряжение периферийных связей, растягивая кольцо, заставляет четыре остальные связи образовать двойную связь:

терефталевая кислота

дигидротерефталевая кислота

То же самое имеет место и в случае окисления гидрохинона $C_6H_4(OH)_2$ в хинон $C_6H_4O_2$:

$$\begin{array}{c} OH \\ | \\ C \\ HC\quad CH \\ HC\quad CH \\ C \\ | \\ OH \end{array} \qquad \begin{array}{c} O \\ \| \\ C \\ HC\quad CH \\ HC\quad CH \\ C \\ | \\ O \end{array}$$

Объяснить причину пассивности центральных связей мы в данный момент не можем; зависит ли она от геометрической структуры, не позволяющей другим атомам проникнуть внутрь, или от более плотного состояния эфира в центре кольца — это по мнению Байера остается пока еще не решенным[1].

Дальнейшие исследования Байера показали, что ненасыщенные гидротерефталевые кислоты или кислоты, содержащие двойные связи, должны быть отнесены к ненасыщенным алифатическим соединениям и что все, предсказываемые теорией, изомерные формы могут быть получены. В то же время он нашел ряд фактов, которые вынуждали его изменить отрицательное отношение к формуле Кекуле.

Два соединения — стильбен и фенантрен — имеют сходное строение:

$$\begin{array}{c} \text{стильбен} \\ C_6H_5 \cdot CH \\ \| \\ C_6H_5 \cdot CH \end{array} \qquad \begin{array}{c} \text{фенантрен} \\ C_6H_4 \cdot CH \\ |\quad\quad \| \\ C_6H_4 \cdot CH \end{array}$$

Но, в то время как под действием марганцевокислого калия на холоду стильбен сразу же окисляется, фенантрен при этом не изменяется, а это можно объяснить лишь наличием в последнем замкнутого кольца. Но так как действие марганцевокислого калия на гидрофталевую кислоту доказывает, что двойная связь в замкнутой цепи так же чувствительна

[1] Ann. Chem. Pharm., **245**, 103.

к этому окислителю, как и в разомкнутой цепи, то отсюда следует, что устойчивость фенантрена обусловливается не только наличием в нем замкнутого кольца, но и некоторой другой неизвестной нам причиной, повидимому той же, которая обусловливает устойчивость двойной связи в бензоле, а потому последний может быть представлен как формулой Байера, так и формулой Кекуле[1].

Однако Бамбергер (Bamberger), пытаясь применить взгляды Байера к другим соединениям, показал, что огромное множество фактов гораздо легче объясняется новыми формулами, чем старыми. Чтобы доказать это, достаточно привести один пример.

Строение углеводорода нафталина $C_{10}H_8$, во многих отношениях сходного с бензолом, можно выразить двумя следующими формулами:

```
      CH   CH
        C
HC             CH

HC             CH
        C
      CH   CH
```

```
     CH     CH
HC       C       CH
HC       C       CH
     CH     CH
```

Концентрированная азотная кислота превращает бензол в нитробензол $C_6H_5 \cdot NO_2$, а нафталин — в нитронафталин $C_{10}H_7 \cdot NO_2$. Под действием восстановителей первый превращается в аминобензол, или анилин, $C_6H_5 \cdot NH_2$, а второй — в аминонафталин, или нафтиламин, $C_{10}H_7 \cdot NH_2$, который может соединяться с четырьмя атомами водорода, образуя два различных тетрагидронафтиламина $C_{10}H_{11} \cdot NH_2$, обладающих

[1] Ann. Chem. Pharm., 251, 257.

если мы примем первую из вышенаписанных формул, следующим строением:

```
        NH2                          NH2
        |                            |
   CH C CH                      CH2 C C
HC//  \/  \CH2              H2C/  \/ \\CH
 |    ||    |                 |    ||    |
HC\\  /\  /CH2              H2C\  /\ //CH
   CH C CH2                     CH2 C CH
```

Другие производные нафталина дают подобные же продукты присоединения, образующие две различные группы. В соединениях первой из этих групп четыре присоединенных водородных атома находятся в замещенном ядре, которое в случае гидронафтиламина содержит группу NH_2. Бамбергер называл такие тела *алициклическими* (ἄλειφαρ, жирный: κύκλος, кольцо), так как они похожи на жирные соединения с тою только разницей, что углеродные атомы их расположены в замкнутом кольце.

Соединения, принадлежащие ко второй группе, содержат четыре присоединенных водородных атома в незамещенном ядре; эти тела называются ароматическими соединениями, так как они обнаруживают все свойства последних.

Но удивительнее всего то, что оба тетрагидронафтиламина обнаруживают сильнейшее сходство с некоторыми производными бензола. Так, первый из них, или алициклический, обладает почти всеми свойствами фенилметиламина $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, между тем как второй, т. е. ароматический, обнаруживает гораздо меньше сходства с нафтиламином, чем с анилином, и лишь с трудом может быть отличим от аминодиметилбензола, или ксилидина, $C_6H_3(CH_3)_2NH_2$.

Эти факты вышенаписанными формулами не объясняются, но они могут быть легко объяснены, если принять для нафталина формулу Бамбергера, которая, как и соответствующая формула для нафтиламина, не содержит ароматической или бензольной группы. Последняя образуется в результате присоединения четырех водородных атомов, и следовательно

строение тетрагидронафтиламинов очень сходно со строением вышеупомянутых бензольных производных, как это показывают следующие формулы [1]:

ас-тетрагидронафтиламин

NH_2
CH CH
HC C CH_2
HC C CH_2
CH CH_2

фенилметиламин

NH_2
CH CH_2
HC C
HC CH
CH

ar-тетрагидронафтиламин

NH_2
C CH_2
HC C CH_2
HC C CH_2
CH CH_2

ксилидин

NH_2
C
HC C—CH_3
HC C—CH_3
CH

Как среди ароматических, так и среди алифатических соединений встречаются такие соединения, все реакции которых нельзя объяснить при помощи одной формулы строения. Подобным соединением является ацетоуксусный эфир. При получении этого соединения из этилацетата было обнаружено, что натрий действует на этилацетат только тогда, когда последний содержит немного алкоголя. Согласно К л а й з е н у (Claisen), причина этого явления заключается в том, что для образования ацетоуксусного эфира необходимо наличие этилата натрия, который с этилацетатом дает очень непрочное соединение:

---

[1] Ann. Chem. Pharm., **257**, 1 etc.

$$CH_3-C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix} + NaOC_2H_5 = CH_3-C\begin{matrix}\diagup ONa \\ -OC_2H_5 \\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix},$$

на которое тут же действует вторая молекула этилацетата, причем образуется натриевое производное ацетоуксусного эфира:

$$CH_3-C\begin{matrix}\diagup ONa \\ -OC_2H_5 \\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix} + CH_3 \cdot CO \cdot OC_2H_5 =$$

$$= CH_3-C\begin{matrix}\diagup ONa \\ = CH \cdot CO \cdot OC_2H_5\end{matrix} + 2HO \cdot C_2H_5.$$

Последний однако обнаруживает здесь строение, совершенно отличное от того, которое было приведено выше (стр. 195) и которое обычно принимается — $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot \cdot CO \cdot OC_2H_5$, так как во многих случаях это соединение разлагается с выделением ацетила $CO \cdot CH_3$. С другой стороны, ацетоуксусный эфир во многих реакциях ведет себя, подобно соединению, содержащему группу $CH_3-C(OH)=$.

Сукцинилянтарный эфир, который можно получить из ацетоуксусного эфира, согласно второй формуле имел бы следующее строение:

$$\begin{array}{c} CO \cdot OC_2H_5 \\ | \\ CH \\ HO \cdot C \diagup \quad \diagdown CH \\ \| \qquad \| \\ HC \diagdown \quad \diagup C \cdot OH \\ CH \\ | \\ CO \cdot OC_2H_5 \end{array}$$

К этому же заключению нас приводит и тот факт, что в сукцинилянтарный эфир превращается диэтилдиокситерефталат, если его спиртовый раствор кипятить с хлористоводородной кислотой и цинком. В этом случае сукцинилянтарный эфир представлял бы собою диэтилдиоксидигидротерефталат, и действительно, он ведет себя подобно последнему, ибо хлористый ацетил превращает его в диацетат:

$$\begin{matrix} C_2H_5O\cdot CO \\ C_2H_5O\cdot CO \end{matrix}\!\!>\!C_6H_4\!<\!\!\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + 2ClCO\cdot CH_3 =$$

$$= \begin{matrix} C_2H_5O\cdot CO \\ C_2H_5O\cdot CO \end{matrix}\!\!>\!C_6H_4\!<\!\!\begin{matrix} O\cdot CO\cdot CH_3 \\ O\cdot CO\cdot CH_3 \end{matrix} + 2HCl.$$

С другой стороны, если мы обработаем сукцинилянтарный эфир гидроксиламином $N(OH)H_2$, то он дает соединение $(C_2H_5O\cdot CO)_2C_6H_6(NOH)_2$, причем два атома кислорода замещаются двувалентными группами $=N-OH$. Эта реакция является характерной для кетонов, наиболее простым представителем которых является ацетон, превращающийся под действием гидроксиламина в ацетоксим:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>\!N-OH = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C \\ | \\ CH_3 \end{matrix}\!\!=N-OH + H_2O.$$

Поэтому чтобы объяснить действие гидроксиламина на сукцинилянтарный эфир, мы должны приписать последнему формулу, данную нами на стр. 196, в которой он является кетоном.

Байер нашел, что подобным же образом ведет себя и флороглюцин, или симметрический триоксибензол, $C_6H_3(OH)_3$. Мы можем легко заменить в нем гидроксильные водороды металлами, алкогольными и кислотными радикалами, но с гидроксиламином он образует триоксим $C_6H_6(NOH)_3$, а потому его строение можно выразить двумя следующими формулами:

```
      триоксибензол              трикетогексагидробензол
           OH
           |
           C                               CO
       HC//  \CH                      H2C /  \ CH2
         |    ||                          |    |
       /C\\  /C\                       OC \  / CO
    HO     CH     OH                        CH2
```

Подобных примеров известно немало. Гидрохинон, или парадиоксибензол, $C_6H_4(OH)_2$ представляет собою бесцветное и без запаха кристаллическое тело, которое при окислении превращается в хинон $C_6H_4O_2$, образующий золотисто-желтые кристаллы с острым запахом. В некоторых реакциях хинон ведет себя подобно перекиси, в других — подобно кетону; поэтому его строение можно выразить следующими формулами:

```
           C                         CO
       //  |  \                    /    \
    HC     O    CH              HC        CH
     |     |    ||              ||        ||
    HC     O    CH              HC        CH
       \\  |  /                    \    /
           C                         CO
```

Различными формулами строения должны изображаться и гораздо более простые соединения, например азотистая NO_2H и циановая $CNOH$ кислоты. В свободном состоянии эти тела весьма непрочны, но они дают устойчивые производные двух видов:

азотистый метил
$CH_3{-}O{-}N{=}O$

метилцианат
$CH_3{-}O{-}C{\equiv}N$

нитрометан
$CH_3{-}N\langle{}^{O}_{O}\rangle$

метилизоцианат
$CH_3{-}N{=}C{=}O$

Очевидно, что существуют соединения, химическое поведение которых можно объяснить, лишь приписав им различ-

ные структурные формулы. Такие соединения Лаар (Laar) предложил называть *таутомерными*[1].

Так как внутри молекулы атомы находятся в непрерывном движении, то поэтому одна форма соединения превращается в другую. Легчайший из атомов, атом водорода, своего рода комета элементов, двигаясь быстрее других атомов, выходит из сферы притяжения более тяжелого атома и вступает в сферу притяжения другого атома. Но если заменить водород элементом или радикалом, движущимся более медленно, то заместитель не выйдет из сферы притяжения и неустойчивая форма превратится в устойчивую.

В то время как согласно теории типов одно соединение может иметь несколько рациональных формул и ими не выражается строение соединений, закон сцепления атомов привел к представлению, что для каждого соединения возможна только одна структурная формула.

Развитие науки привело нас к преодолению этих двух точек зрения, так как было доказано существование соединений, поведение которых им противоречит. Тем самым это заставило нас рассматривать предмет диалектически и доказало, даже по отношению к молекулам, правильность положения Гераклита, что все находится в вечном изменении.

П. Якобсон (Jacobson) возражал против употребления слова „таутомерия", так как оно будто бы подразумевает, что таутомерные тела не допускают определенного строения, но претерпевают непрерывное изменение внутримолекулярного состояния. Якобсон же держится того взгляда, что такие соединения существуют в обеих формах, и переход из одной формы в другую имеет место лишь в некоторых реакциях. Он предлагает термин *десмотропия* (δεσμός — связь; τρέπειν, — изменять), так как всякое явление происходит благодаря изменению связи атомов[2].

Гантч (Hantzsch) и Германн (Hermann) полагают, что мы могли бы применять оба термина и называют десмотропными такие таутомерные тела, которые существуют в двух

---

[1] Ber. deutsch. Chem. Ges. **18**, 648, **19**, 730.

[2] Ber. deutsch. chem. Ges., **20**, 1732; **21**, 2628.

различных физических разновидностях[1], как например, диэтилдиокситерефталат, образующий белые кристаллы со следующим строением:

$CO \cdot OC_2H_5$
C
$HO \cdot C$ CH
HC $C \cdot OH$
C
$CO \cdot OC_2H_5$

и зеленые кристаллы, в которых мы, по всей вероятности, имеем такое расположение:

$CO \cdot OC_2H_5$
CH
OC CH
HC CO
CH
$CO \cdot OC_2H_5$

$CO \cdot OC_2H_5$
CH
C CH
O
O
HC C
CH
$CO \cdot OC_2H_5$

К числу соединений, изомерия которых до сих пор оставалась необъяснимой, Кекуле относил тела, существующие в двух различных оптических модификациях, из которых одна вращает плоскость поляризованного света вправо, а другая — влево. Л е-Б е л ь (Le Bel) и В а н т-Г о ф ф (Van't Hoff) показали, что все такие тела содержат один или несколько *асимметрических* углеродных атомов, под которыми они подразуме-

[1] Ibid, **20**, 2801.

вали атомы углерода, соединенные с четырьмя различного рода атомами или группами, как это видно из следующих примеров:

яблочная кислота

$$\begin{array}{c} CO_2H \\ | \\ CH_2 \\ | \\ H-(C)-OH \\ | \\ CO_2H \end{array}$$

винная кислота

$$\begin{array}{c} CO_2H \\ | \\ H-(C)-OH \\ | \\ H-(C)-OH \\ | \\ CO_2H \end{array}$$

Мы различаем две модификации винной кислоты — правую и левую винную кислоту; их сочетание дает оптически недеятельную рацемическую кислоту.

Строение подобных оптически противоположных тел можно иллюстрировать предположением, что асимметрический углеродный атом помещен в центре правильного тетраэдра, причем четыре его связи направлены к вершинам.

Если окрасить вершины тетраэдра в разные цвета и проделать то же самое со вторым тетраэдром, но так, чтобы он представлял собою зеркальное изображение первого тетраэдра, то мы получим представление о том различии расположения атомов в пространстве, которым обусловливается оптическая изомерия.

При отнятии одной молекулы воды от яблочной кислоты мы получаем два изомерных соединения — фумаровую и малеиновую кислоты $C_4H_4O_4$, которые также предсгавляют нам пример необъяснимой изомерии. Кекуле нашел, что обе эти кислоты соединяются с водородом, образуя янтарную кислоту $C_4H_6O_4$, между тем как, соединяясь с бромом, они дают две изомерные дибромянтарные кислоты $C_4H_4Br_2O_4$. Отсюда было сделано заключение, что как фумаровая, так и малеиновая кислоты содержат свободные единицы сродства. Дибромянтарная кислота, получающаяся из фумаровой кислоты, образуется также под действием брома на янтарную кислоту, а при замещении атомов брома гидроксилами она превращается в неактивную винную кислоту, отличающуюся от рацемической кислоты тем, что она не представляет собою соединения лево- и правовращающей кислот.

Поэтому Кекуле предложил следующие формулы:

фумаровая кислота

$$\begin{array}{l} -CH \cdot CO_2H \\ \quad | \\ -CH \cdot CO_2H \end{array}$$

малеиновая кислота

$$\begin{array}{l} =C \cdot CO_2H \\ \ | \\ CH_2 \cdot CO_2H \end{array}$$

Однако в дальнейшем Кекуле и Шварц (Swarts) пришли к заключению, что в фумаровой кислоте два углеродных атома связаны двойной связью, между тем как малеиновая кислота содержит свободные единицы сродства.

Подобным же образом Кекуле объяснял и другие случаи изомерии; он допускал, что углеродные соединения, способные непосредственно присоединять водород, галоиды и т. п., либо содержат в себе углеродные атомы, соединенные между собою более, чем одной единицей сродства, либо в них существуют свободные единицы сродства. Последний взгляд большинством химиков был отвергнут. Если бы фумаровая и малеиновая кислоты не содержали свободных единиц сродства, то их строение можно было бы представить следующими формулами:

фумаровая кислота

$$\begin{array}{l} CH \cdot CO_2H \\ \| \\ CH \cdot CO_2H \end{array}$$

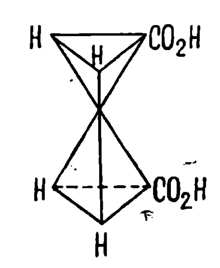
малеиновая кислота

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ C(CO_2H)_2 \end{array}$$

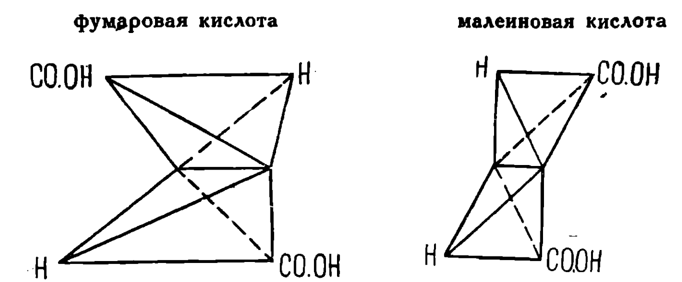
Однако против этой формулы для малеиновой кислоты существуют веские доводы. При нагревании эта кислота теряет воду и превращается в ангидрид, между тем как кислоты, содержащие два карбоксила, соединенные с одним и тем же углеродным атомом, разлагаются в двуокись углерода и одноосновные кислоты. Так например, изоянтарная кислота $CH_3 \cdot CH \cdot (CO_2H)_2$ дает пропионовую кислоту $CH_3 \cdot CH_2 \cdot \cdot CO_2H$, малеиновая же кислота должна поэтому при нагревании разлагаться на двуокись углерода и акриловую кислоту $CH_2{=}CH \cdot CO_2H$. Кроме того, соединяясь с водородом, она должна давать не янтарную кислоту, но изоянтарную. Помимо этого фумаровая и малеиновая кислоты могут легко превращаться друг в друга, что тоже стоит в противоречии с вышенаписанными формулами.

Вант-Гофф выставил другую гипотезу, согласно которой

изомерия двух кислот не может быть объяснена обычными графическими формулами, так как они изображают расположение атомов в плоскости, но не в пространстве трех измерений. Если представить себе, что четыре единицы сродства углеродного атома направлены к вершинам тетраэдра, в центре которого находится сам атом, то для янтарной кислоты мы получим следующую глиптическую формулу:



В этом случае никакое изомерное соединение существовать не может, так как если мы расположим карбоксилы и водородные атомы каждого тетраэдра как-нибудь иначе, то поворотом того или другого тетраэдра мы всегда будем в состоянии вновь получить вышеуказанную фигуру. Но удаляя из этой формулы два водородных атома, мы сейчас же получаем две изомерные кислоты [1]:



В малеиновой кислоте карбоксилы должны быть расположены вместе, чтобы допускать образование ангидрида.

Фиттиг (Fittig) со своими учениками исследовал эти

[1] La chimié dans l'espace; die Lagerung der 'Atome im Raum, deutsch bearbeitet von Herrmann.

кислоты более тщательно; он пришел к выводу, что малеиновая кислота содержит свободные единицы сродства, и что обе кислоты имеют следующее строение:

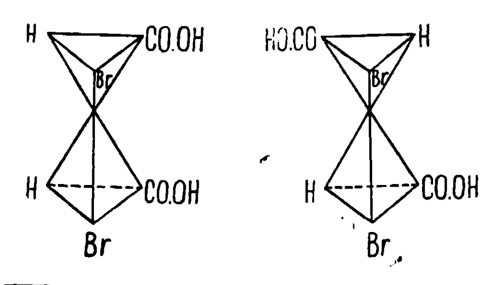
фумаровая кислота	малеиновая кислота
$CH \cdot CO_2H$	$CH_2 \cdot CO_2H$
$\Vert$	$\vert$
$CH \cdot CO_2H$	$=\!\!=C \cdot CO_2H$

Формулы Фиттига позволяли объяснить, почему малеиновая кислота соединяется с бромом легче, чем фумаровая кислота; кроме того они объяснили тот факт, что эти кислоты могут легко превращаться одна в другую и что при электролизе обе они дают ацетилен $CH \vdots CH$.

Но затем Кекуле и Аншютц (Anschütz) нашли, что при окислении марганцевокислым калием фумаровая кислота превращается в рацемическую кислоту, а малеиновая — в неактивную винную кислоту; Демютс (Demuth) же и Мейер (Meyer) показали, что изодибромянтарная кислота, получающаяся из малеиновой кислоты, легко превращается в рацемическую кислоту. Поэтому гипотеза Фиттига не могла долго удержаться.

Гипотеза Вант-Гоффа была затем развита Вислиценусом (Wislicenus), применившим термин *геометрическая изомерия* для обозначения изомерии, обусловленной различным расположением атомов в пространстве. Впоследствии этот термин был заменен более подходящим термином *стереохимическая изомерия*.

Присоединяя бром, малеиновая и фумаровая кислоты дают две изомерные дибромянтарные кислоты, которым, согласно Вислиценусу, необходимо приписать следующее строение [1]:



[1] Uber die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molecülen (1887).

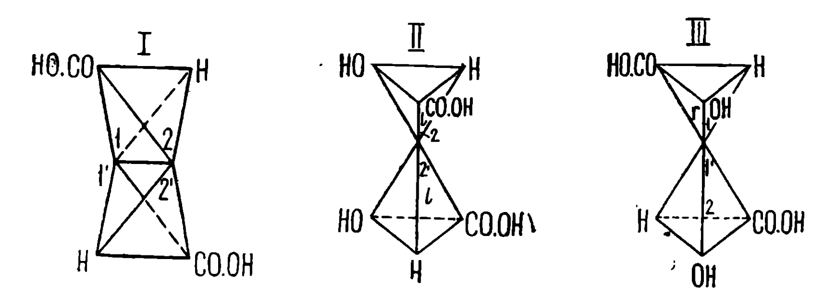
Как бы мы в этом случае ни повернули тетраэдры, две изображаемые ими фигуры никогда не придут в совпадение.

Указанные две дибромо-кислоты соответствуют двум из четырех модификаций винной кислоты. Из них только правовращающая форма (правая винная кислота) встречается в винограде и других плодах, между тем как рацемическая кислота, о которой полагали, что она тоже встречается в природе, образуется при производстве правой винной кислоты и может быть полностью в нее превращена при нагревании с небольшим количеством воды до 175°.

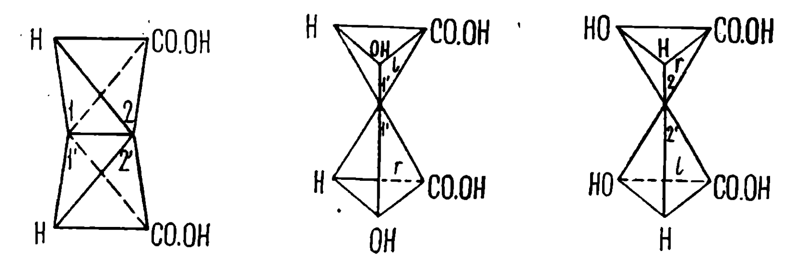
С другой стороны, Пастер уже давно показал, что рацемическая кислота может быть разложена на две оптически противоположные модификации, если превратить ее в двойную натриево-аммониевую соль. При этом получаются двоякого рода кристаллы, из которых одни показывают слабую гемиэдрическую поверхность с одной стороны, а другие — с противоположной, так что кристаллы второго рода кажутся зеркальными изображениями кристаллов первого рода. Если отделить эти кристаллы друг от друга и снова получить из них кислоты, то из одного рода кристаллов мы будем иметь правовращающую модификацию, а из другого — левовращающую. При смешении равных количеств концентрированных растворов этих кислот происходит выделение тепла, а по охлаждении выкристаллизовывается рацемическая кислота. Последняя представляет собою соединение двух активных кислот и менее растворима в воде.

Под действием раствора марганцевокислого калия на фумаровую кислоту последняя превращается в рацемическую кислоту, причем происходит непосредственное присоединение гидроксилов OH. Если на рис. I двойная связь освобождается в 1 и 1′, то в обоих тетраэдрах рис. II последовательность расположения CO_2H, OH и H будет противоположна последовательности расположения этих же групп в тетраэдрах рис. III, который соответствует присоединению гидроксильных групп в точках 2 и 2′. Далее, сравнивая нижние тетраэдры с верхними, мы видим, что они могут быть приведены к совпадению.

Весь же рис. II относится к рис. III, как предмет к своему зеркальному изображению.



Малеиновая кислота, присоединяя гидроксилы, образует неактивную винную кислоту, одна половина молекулы которой правовращающая, а другая — левовращающая. Поэтому на следующих рисунках нижние тетраэдры не совпадают с верхними:



Неактивную винную кислоту нельзя разложить на две активные кислоты, подобно рацемической кислоте, но она может быть превращена в последнюю, если ее нагреть с небольшим количеством воды до 175°.

Кольбе не признавал закона сцепления атомов и весьма неистово нападал на „Химика-структурщика" („Structur-chemiker"). Он называл Кекуле химическим поэтом, а его взгляды на строение химических соединений считал фантасмагорией. Грубые попытки иллюстрировать предполагаемое расположение атомов в пространстве при помощи чертежей были, по его мнению, не чем иным, как пустым фокусничаньем с формулами.

Байер в своих блестящих исследованиях индиго, о котором мы будем говорить дальше, предложил для этого вещества следующую формулу:

$$C_6H_4 \langle C(-N-)-CH-CH-C(-N-) \rangle C_6H_4, \quad O_2 \text{ над } C \ldots C$$

$$N-C_6H_4, \; C, \; HC, \; O, \; HC, \; O, \; C, \; N-C_6H_4$$

„Это — индиго à la зонтик, — говорит Кольбе по поводу первой из них, — здесь есть и крыша и верхушка, но нехватает п а л к и! На второй картинке мы видим индиго à la лестничная башня".

Движение атомов в пространстве, их отскакивание друг от друга внутри молекулы, их слипание вместе, крючки, при помощи которых они удерживают друг друга, — все это, по мнению Кольбе, галлюцинации.

О книге Вант-Гоффа Кольбе говорит: „Некий доктор Я. Г. Вант-Гофф, служащий Ветеринарной школы в Утрехте, повидимому не имеет никакого вкуса к точному химическому исследованию. Он предпочел сесть верхом на Пегаса (взятого, вероятно, напрокат в ветеринарных конюшнях) и провозглашать в своей „La chimie dans l'espace" о том, как в продолжение его смелого полета на вершину химического Парнаса атомы казались ему сами себя группирующими во всем мировом пространстве".

В качестве предостережения для тех, кто подвержен опасности потерять способность понимать точную химию из-за фраз новомодных доктрин, Кольбе дает следующую, отчасти измененную цитату из Фауста:

Затем, первей всего, займитесь неизбежно
Вы „структурхимией", учитесь ей прилежно;

Глубокомысленно трудясь,
Вместить старайтесь то, что отродясь
В мозг человеческий не входит;
Вместите-ль, нет ли, не беда,
Словечко громкое всегда
Из затруднений вас выводит *

Кольбе несколько раз отзывался о Берцелиусе как о своем учителе и руководителе. Благодаря неукоснительному соблюдению точных научных принципов, установленных Берцелиусом, Кольбе собрал богатые плоды. По его мнению современные химики, находясь под влиянием предвзятых мнений, установили ряд догматов, основанных на натурфилософских абстракциях. Задачей Кольбе было уничтожить эту сорную траву в химии.

Кольбе был не в состоянии понять, что для развития всех отраслей естествознания непрерывно требуются все новые гипотезы. То, что среди них оказываются нелепые, нельзя изменить, но мы их скоро отбрасываем.

Однако неумолимая логика фактов вынуждала Кольбе непрерывно менять свои взгляды. Сначала он возражал против новых атомных весов углерода и кислорода, введенных Жераром, но затем принял их и указывал на то, что он первый признал четырехвалентность углерода, показав, что он встречается в большинстве своих соединений, как „четырехзначный двойной атом“. Тем не менее он не употреблял термина „четырехзначный“, так как эта особенность углерода была будто бы самоочевидна.

Кольбе считал бензол триацетиленом и приписывал ему следующую формулу:

$$\left.\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}\right\} CH, \; CH \left\{\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}\right.$$

При помощи этой формулы он объяснял изомерию двузамещенных продуктов бензола так же, как это делал и Кекуле, лишь вместо линий Кольбе пользовался запятой и скобками. Как указывал Кекуле, эта формула совпадает с формулой Ладенбурга, но Кольбе утверждал, что между ними имеется существенная разница. „Моя формула представляет собою определен-

ное выражение химической идеи, которую я тщательно развил, прежде чем эту формулу построить. Согласно этой идее бензол, во-первых, происходит от метана и находится в наиболее близком отношении к диэтилену, который хотя еще и не выделен, но несомненно может быть получен".

По мнению Кольбе структурные формулы бензола не содержали в себе этой идеи; они являлись только схемами, из которых мы могли уяснить себе, каким образом соединяются атомы углерода и водорода так, чтобы не оставалась ненасыщенная валентность.

Кольбе считал, что современные ему химики были только „Naturphilosophen" (натурфилософами) *.

X

Синтез органических соединений. Мочевина. Уксусная кислота. Парафины. Алкоголи и жирные кислоты. Глицерин и жиры. Растительные кислоты. Сахар. Кониин. Мочевая кислота.

Важное открытие Велера, что циановокислый аммоний легко превращается в мочевину, нельзя было рассматривать как синтез органического соединения, потому что, как мы уже упоминали, в то время не было известно ни одного метода непосредственного получения циановых соединений из их элементов. Других случаев искусственного приготовления органических тел из составляющих их элементов не было вплоть до 1845 г., когда Кольбе открыл простой способ синтеза уксусной кислоты. Нагревая серу с древесным углем, мы получаем сероуглерод CS_2, который под действием хлора превращается в тетрахлорметан CCl_4, а если пары последнего пропускать через накаленную докрасна трубку, то образуется свободный хлор и тетрахлорэтилен C_2Cl_4. Последний снова соединяется с хлором, образуя гексахлорэтан, а если реакция происходит под прямым воздействием солнечного света и в присутствии воды, то часть тетрахлорэтилена превращается в трихлоруксусную кислоту:

$$CCl_2:CCl_2 + Cl_2 + 2H_2O = CCl_3 \cdot CO \cdot OH + 3HCl,$$

в которой Кольбе замещал хлор водородом по методу Мельсенса (стр. 86). Кроме того он нашел, что это замещение можно осуществить, пропуская через водный раствор трихлоруксусной кислоты гальванический ток и применяя в качестве электродов две амальгамированные цинковые пластинки [1].

Затем Реньо обнаружил, что под действием амальгамы калия на алкогольный раствор тетрахлорметана последний

---

[1] Ann. Chem. Pharm., **54**, 181.

опять превращается в болотный газ, из которого тетрахлорметан был получен замещением в нем водорода хлором [1].

Таким образом было доказано, что болотный газ можно получить синтетически двумя способами — либо исходя из сероуглерода, либо нагревая уксусную кислоту со щелочью.

О другом синтезе, открытом Бертело, мы уже упоминали (стр. 123).

До 1848 г. болотный газ был единственным, хорошо изученным членом ряда парафинов. Но исследования Кольбе по электролизу жирных кислот и Франкланда относительно действия цинка на иодиды алкогольных радикалов начинали собою новый ряд открытий, давших вскоре богатый урожай. Как мы уже упоминали, полученные тогда углеводороды рассматривались вначале как свободные алкогольные радикалы. В своем докладе Парижской академии наук Лоран и Жерар предлагали удвоить формулы этих углеводородов в соответствии с законом Авогардо. Они считали их гомологами болотного газа, причем этот взгляд разделялся также и Гофманом, указывавшим на то, что если для означенных углеводородов применять формулы Кольбе и Франкланда, то возрастание точки кипения, наблюдаемое при каждом присоединении группы CH_2, было бы вдвое больше того, какое должно быть согласно закону Коппа.

Кроме так называемых радикалов Франкланд открыл другой ряд углеводородов, которые он по способу их образования относил к гидридам алкогольных радикалов и считал их настоящими гомологами болотного газа, стоящими, как указывал Броди (Brodie), в том же отношении к радикалам, как алкоголи к эфирам:

этилгидрид	этиловый алкоголь
$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O$
этил	**этиловый эфир**
$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$

[1] Cours élèmentaire de chimie. **4**, 274; Gerhardt, Traité, **1**, 603.

Броди предвидел также существование смешанных радикалов, находящихся в том же отношении к простым радикалам, как вильямсоновские смешанные эфиры — к простым эфирам:

этиламил	этиламиловый эфир
$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right\} O$

Эти смешанные радикалы были открыты Вюртцем, получившим их действием натрия на смесь двух иодидов, например на иодистый этил и иодистый амил. Указанные результаты рассматривались в качестве убедительного доказательства правильности того взгляда, что гомологи болотного газа образуют две различные группы: 1) гидриды и 2) смешанные радикалы, т. е. два радикала, соединявшиеся в одну молекулу так, как два атома водорода соединяются для образования водородной молекулы.

Подобный взгляд держался до тех пор, пока в 1865 г. автор не обнаружил, что между двумя указанными группами не существует никакого различия. Под действием хлора на этиламил он получал хлористый гептил $C_7H_{15}Cl$, между тем как и диметил и этилгидрид давали хлористый этил. Этим была установлена тождественность предполагаемых двух групп.

Таким образом взгляды Лорана и Жерара получали удивительное подкрепление; кроме того этим доказывалось, что методы Франкланда и Вюртца были настоящими синтезами.

Другие методы синтеза парафинов будут описаны ниже. Под действием хлора парафины дают в качестве первых продуктов замещения монохлориды, из которых можно получить алкоголи и такие их производные, как жирные кислоты, хотя последние гораздо легче получаются другими синтетическими методами.

Кольбе и Франкланд, а также Дюма, Малагути и Леблан (Leblanc) в 1847 г. нашли, что при кипячении с едким кали цианиды алкогольных радикалов превращаются в жирные кислоты, содержащие одним атомом углерода больше, чем те алкоголи, из которых цианиды были получены. Эта реакция впоследствии приобрела важнейшее значение в синтезе органических соединений.

Подобный синтез наблюдал Винклер (Winkler) еще в 1832 г.; под действием синильной и хлористоводородной кислот на масло горьких миндалей, или бензальдегид, C_7H_6O он получил миндальную или фенилгликолевую кислоту $C_8H_8O_3$, четыре года спустя тщательно исследованную Либихом. При помощи той же реакции Штреккер превратил обыкновенный альдегид в молочную кислоту (стр. 155), но лишь много лет спустя указанные реакции были признаны настоящими синтезами.

Эти примеры показывают, что под органическим синтезом мы понимаем не только построение соединений из элементов, но и связывание углеродных атомов. К последнему классу синтезов принадлежит также искусственное приготовление коричного масла, выполненное в 1856 г. Чиоццой (Chiozza) путем нагревания масла горьких миндалей с альдегидом и хлористоводородной кислотой:

$$C_6H_5 \cdot CHO + CH_3 \cdot CHO = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CHO + H_2O.$$

Коричное масло представляет собою альдегид коричной кислоты, полученной в том же году Бертаньини (Bertagnini) при нагревании масла горьких миндалей с хлористым ацетилом:

$$C_6H_5 \cdot CHO + CH_3 \cdot COCl = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot COCl + H_2O =$$
$$= C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot OH + HCl.$$

Другой важный синтез был открыт в 1858 г. Ванклином (Wanklyn), который нашел, что натрий-этил соединяются с двуокисью углерода, образуя пропионат натрия:

$$C_2H_5Na + CO_2 = C_2H_5 \cdot CO_2Na.$$

В следующем году Бертело разрешил проблему, которая уже долгое время занимала химиков, а именно проблему непосредственного соединения углерода с водородом. Создавая вольтову дугу между двумя угольными электродами, помещенными в атмосфере водорода, он получил ацетилен C_2H_2. Последний же может соединяться с новыми количествами водорода, образуя этилен C_2H_4 и этан C_2H_6.

После этого открытия синтез органических соединений

делает быстрые успехи. Всегдашней излюбленной задачей химиков было восстановление встречающихся в природе жирных кислот до алкоголей и пополнение таким образом ряда последних, который содержал в себе много пробелов. Если бы это можно было сделать, то мы могли бы пойти дальше и при желании построить целый ряд жирных кислот, так как последние легко получаются из алкоголей при помощи уже описанных нами реакций. Задача оказалась разрешенной, когда Мендиус (Mendius) сделал открытие, что цианиды, соединяясь с водородом в момент его выделения, дают амины, причем цианистый метил, или ацетонитрил, превращается таким образом в этиламин:

$$CH_3 \cdot CN + 4H = CH_3 \cdot CH_2 \cdot NH_2.$$

До этого же Гофман нашел, что азотистая кислота превращает амины в алкоголи:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot NH_2 + NO \cdot OH = CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH + N_2 + H_2O.$$

Подобным же путем мы из цианистого этила должны были бы получить пропиловый алкоголь $C_3H_7 \cdot OH$. Он и в самом деле получается, но при этом образуется немного пропилена C_3H_6, который частично соединяется с водой, образуя вторичный пропиловый алкоголь, чем нарушается простота реакции.

Проблема сведения жирных кислот к алкоголям разрешалась и в другом направлении. В 1852 г. Вильямсон указывал, что при нагревании кальциевой соли жирной кислоты с формиатом кальция эта соль должна свестись к своему альдегиду [1]:

$$(CH_3 \cdot CO \cdot O)_2 Ca + (H \cdot CO \cdot O)_2 Ca = 2CH_3 \cdot CHO + \\ + 2CaCO_3.$$

Указанная реакция, соответствующая образованию кетонов из двух молекул жирных кислот (стр. 172), была осуществлена Пирия [2] (Piria) и Лимприхтом [3] (Limpricht). Затем Вюртц

[1] Ann. Chem. Pharm., **81**, 87.

[2] Ibid., **100**, 104.

[3] Ibid., **101**, 291.

нашел, что альдегиды, соединяясь с водородом в момент выделения, образуют алкоголи [1]; таким образом был открыт путь для систематического построения алкоголей и жирных кислот. Оставалось однако преодолеть еще некоторые трудности, и только в 1869 г. Либену и Росси удалось усовершенствовать метод до такой степени, что теперь мы, взяв за отправную точку обыкновенный алкоголь, можем построить целый ряд первичных алкоголей и жирных кислот.

Прежде всего мы превращаем алкоголь в цианистый этил или нитрил пропионовой кислоты; из него мы получаем кислоту и нагреваем ее кальциевую соль с формиатом кальция. Таким образом мы приходим к пропионовому альдегиду, который затем соединяем с водородом и получаем пропиловый алкоголь, а из него последовательно имеем бутиронитрил, масляную кислоту, масляный альдегид и бутиловый алкоголь. Либен и Росси продолжили эту реакцию вплоть до октилового алкоголя $C_8H_{18}O$, между тем как К р а ф т (Krafft) впоследствии получил несколько более высоких гомологов, из которых последний был октадециловый алкоголь $C_{18}H_{38}O$. Этот алкоголь соответствует стеариновой кислоте и содержится вместе с цетиловым, или гексадециловым, алкоголем $C_{16}H_{34}O$, в спермацете. Наивысший до сих пор известный член ряда алкоголей есть мирициловый алкоголь $C_{30}H_{62}O$, найденный в пчелином воске.

Другой метод, открытый Франкландом и Дюппа и улучшенный другими химиками, позволяет синтезировать не только жирные кислоты, но и большое число соединений других гомологических рядов. Сущность этого метода заключается в том, чтобы заместить водород метила уксусной кислоты углеродным радикалом. Прежде всего мы превращаем уксусную кислоту в ацетоуксусный эфир $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5$, а его, в свою очередь, при помощи натрия или этилата натрия переводим в чистый натрацетоуксусный эфир $CH_3 \cdot CO \cdot \cdot CHNa \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (стр. 195). Если на последний действовать иодистым алкилом, например иодистым метилом, то натрий замещается алкогольным радикалом. В полученном таким об-

[1] Compt. rend., 54, 914.

разом метилацетоуксусном эфире мы можем снова заместить один атом водорода натрием $CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)Na \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, а его в свою очередь алкогольным радикалом.

Подобно самому ацетоуксусному эфиру все эти соединения разлагаются крепким едким кали согласно следующему уравнению:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CXY \\ | \\ CO \cdot OC_2H_5 \end{array} + 2HOK = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \cdot OK \\ \\ CHXY \\ | \\ CO \cdot OK \end{array} + HO \cdot C_2H_5,$$

в котором X и Y обозначают водород или алкогольные радикалы. Очевидно, что при помощи этой реакции мы можем получить не только гомологи, но и изомерные кислоты:

пентоновую, или пропилуксусную, кислоту

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H,$$

валерьяновую, или изопропилуксусную, кислоту

$$\begin{array}{l} CH_3 \diagdown \\ \qquad \quad CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H, \\ CH_3 \diagup \end{array}$$

метилэтилуксусную кислоту

$$\begin{array}{r} CH_3 \diagdown \qquad \qquad \\ CH \cdot CO_2H. \\ CH_3 \cdot CH_2 \diagup \qquad \qquad \end{array}$$

Первая из них получается при замещении одного атома водорода в уксусной кислоте первичным пропилом, между тем как, вводя вторичный пропил, мы получаем валерьяновую кислоту. Для того чтобы приготовить третью кислоту, мы действуем на натриевое соединение иодистым этилом, полученный этилацетоуксусный эфир $CH_3 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)H \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ обрабатываем натрием, затем при помощи иодистого метила превращаем образовавшееся натриевое соединение в этилметилацетоуксусный эфир, который наконец разлагаем едким кали.

Высшие жирные кислоты могут быть получены из уксусной кислоты и при помощи другой реакции. По этому методу уксусная кислота прежде всего превращается в хлоруксусную кислоту $CH_2Cl \cdot CO_2H$, в которой мы затем замещаем хлор цианом. Нагревая полученную циануксусную кислоту с едким кали, мы превращаем ее в двуосновную малоновую кислоту:

$$CH_2\begin{cases}CN \\ CO_2H\end{cases} + 2H_2O = CH_2\begin{cases}CO_2H \\ CO_2H\end{cases} + NH_3.$$

Конрад (Conrad) показал, что в диэтилмалонате $CH_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ мы можем заместить водород сначала натрием, а затем алкогольными радикалами. Из полученного же соединения легко выделить свободную кислоту, которая при нагревании разлагается на двуокись углерода и жирную кислоту:

$$\begin{array}{l} CO_2H \\ | \\ CXY \\ | \\ CO_2H \end{array} = CO_2 + \begin{array}{l} CHXY \\ | \\ CO_2H \end{array}$$

Еще один прием синтеза доставляет нам образование кетонов, получающихся, как показал Вильямсон, при сухой перегонке кальциевых солей жирных кислот. Уксусная кислота дает ацетон, или диметилкетон, между тем как, перегоняя смесь кальциевых солей уксусной и пропионовой кислот, мы получаем метилэтилкетон

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot CO \cdot O \\ CH_3 \cdot CO \cdot O \end{array}\!\!>Ca + \begin{array}{l} CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \\ CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \end{array}\!\!>Ca =$$
$$= 2CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 + 2CaCO_3.$$

При нагревании кетона с иодистоводородной кислотой и аморфным фосфором кислород замещается водородом и образуется парафин. При помощи этой реакции Крафт дополнил ряд нормальных соединений вплоть до пентатриаконтана $C_{35}H_{72}$ (стр. 170). Пользуясь кетонами, мы можем также пойти в ряду жирных кислот вниз. Все высшие кислоты, встречающиеся в природе, содержат четное число углеродных атомов.

В своих классических исследованиях жиров Шеврейль высказывал взгляд, что в различных видах сала, кроме кислот пальмитиновой $C_{16}H_{32}O$ и стеариновой $C_{18}H_{36}O_2$, содержится еще промежуточная маргариновая кислота $C_{17}H_{34}O_2$. Но затем обнаружилось, что она представляет собою смесь двух других кислот и в природе не существует. Однако мы можем получить маргариновую кислоту синтетически или при помощи только что описанного метода, или, еще проще, переходя от пальмитиновой кислоты к гексадецилальдегиду, от него к алкоголю и превращая последний в цианид, который при нагревании с едким кали дает маргариновую кислоту. Еще более просто эта кислота получается перегонкой смеси кальциевых солей уксусной и стеариновой кислот, в результате чего образуется метилгептадецилкетон $C_{17}H_{35} \cdot CO \cdot CH_3$, который при окислении разлагается на уксусную и маргариновую кислоты.

Исследования Шеврейля и Бертело доказали, что жиры принадлежат к классу эфирных солей или сложных эфиров (эстеров); при нагревании их со щелочью мы получаем мыло, состоящее из смеси солей жирных кислот и глицерина $C_3H_5(OH)_3$. Бертело затем показал, что при нагревании глицерина с жирной кислотой мы снова получаем простой жир, причем масляная кислота дает пропенилтрибутират, или трибутирин:

$$C_3H_5(OH)_3 + 3HO \cdot CO \cdot C_3H_7 = C_3H_5(O \cdot CO \cdot C_3H_7)_3 + H_2O.$$

Таким образом для синтеза жиров необходимо было лишь найти метод получения глицерина, или пропенилового алкоголя, из его элементов, что и было сделано Фриделем и Сильва (Silva). Исходным веществом для них служил ацетон, который можно получить синтетически из уксусной кислоты, а также и другими методами (стр. 172), и который под действием водорода в момент выделения превращается во вторичный пропиловый алкоголь $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. Из него они получали пропилен $CH_3 \cdot CH : CH_2$, а нагревая его дихлорид $CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$ с хлористым иодом, они имели пропениловый трихлорид $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$. Если последний нагревать под давлением с водой, то образуется глицерин:

$$
\begin{array}{l}
CH_2Cl \\
| \\
CHCl + 3H_2O = \\
| \\
CH_2Cl
\end{array}
\begin{array}{l}
CH_2 \cdot OH \\
| \\
CH \cdot OH + 3HCl \\
| \\
CH_2 \cdot OH
\end{array}
$$

В 1854 г. Бертело и де-Люка (de Luca) нашли, что под действием иода и фосфора глицерин превращается в иодистый аллил, причем первичным продуктом этой реакции является трехиодистый пропенил:

$$
\begin{array}{l}
CH_2 \cdot OH \\
| \\
CH \cdot OH + 3J + P = \\
| \\
CH_2 \cdot OH
\end{array}
\begin{array}{l}
CH_2J \\
| \\
CHJ + P(OH)_3 \\
| \\
CH_2J
\end{array}
$$

Последний затем разлагается на свободный иод и иодистый аллил $CH_2 : CH \cdot CH_2J$, а нагревая иодистый аллил с сернистым калием, мы получаем сернистый аллил $(C_3H_5)_2S$, образующий главную составную часть эфирного масла чеснока, лука и т. п. и, повидимому, находящийся также в asafoetida. Аллилтиокарбимид C_3H_5NCS, или горчичное масло, легко получается при нагревании иодистого аллила с роданистым калием.

Гофман впоследствии приготовил большое число других тиокарбимидов, или „горчичных масел", сходных с обыкновенным горчичным маслом. Из них вторичный бутиловый тиокарбимид $C_2H_5 \cdot CH(NCS) \cdot CH_3$ образует главную составную часть масла цынготной травы.

Следующие кислоты, близко стоящие друг к другу, часто встречаются в растениях:

янтарная кислота $C_4H_6O_4$,
яблочная кислота $C_4H_6O_5$,
винная кислота $C_4H_6O_6$.

Максвелл Симпсон (Maxwell Simpson) показал, что янтарную кислоту можно получить синтетически, нагревая этилендибромид $C_2H_4Br_2$ с цианистым калием и действуя затем на этилендицианид хлористоводородной кислотой:

$$
\begin{array}{l}
CH_2 \cdot CN \\
| \\
CH_2 \cdot CN
\end{array}
+ 2H_2O + 2HCl =
\begin{array}{l}
CH_2 \cdot CO_2H \\
| \\
CH_2 \cdot CO_2H
\end{array}
+ 2NH_4Cl.
$$

Янтарная кислота была получена также действием этилхлорацетата на натриевое соединение ацетоуксусного эфира и кипячением образовавшегося диэтилацетосукцината с едким кали:

$$\begin{array}{l} CH_3\ \ CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ \ |\qquad | \\ CO{-}CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array} + 3HOK = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \cdot OK \end{array} + \begin{array}{l} CH_2 \cdot CO_2K \\ | \\ CH_2 \cdot CO_2K \end{array} + 2HO \cdot C_2H_5.$$

Обрабатывая натриевое соединение диэтилового эфира малоновой кислоты этилхлорацетатом, мы получаем этиловый эфир этенилтрикарбоновой кислоты:

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CO_2C_2H_5 \end{array} + NaCH\begin{array}{l} \diagup CO_2 \cdot C_2H_5 \\ \diagdown CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array} =$$

$$= \begin{array}{l} CH\begin{array}{l} \diagup CO_2 \cdot C_2H_5 \\ \diagdown CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array} \\ | \\ CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array} + NaCl$$

а из него можно получить кислоту, которая при нагревании разлагается на двуокись углерода и янтарную кислоту.

При нагревании янтарной кислоты с бромом получается монобромянтарная кислота, которая, как установил Кекуле, превращается в яблочную кислоту, если нагревать ее с водой и окисью серебра:

$$2\begin{array}{l} CO_2H \\ | \\ CHBr \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO_2H \end{array} + Ag_2O + H_2O = 2\begin{array}{l} CO_2H \\ | \\ CH \cdot OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO_2H \end{array} + 2AgBr.$$

Дальнейшее действие брома на янтарную кислоту приводит к образованию дибромянтарной кислоты, которая, как показали Кекуле, а также Перкин (Perkin) и Дюппа, пре-

вращается в винную кислоту при кипячении ее с гашеной известью или при кипячении ее серебряной соли с водой:

$$\begin{array}{l} BrCH \cdot CO_2H \\ | \\ BrCH \cdot CO_2H \end{array} + Ca(OH)_2 = \begin{array}{l} HO \cdot CH \cdot CO_2H \\ | \\ HO \cdot CH \cdot CO_2H \end{array} + CaBr_2.$$

Другой интересный прием синтеза винной кислоты был открыт Дебусом, получившим ее из щавелевой кислоты. Последняя, как это установил Кольбе, получается синтетически, если пропускать двуокись углерода над нагретым до 350° иатрием:

$$\begin{array}{l} O{=}C{=}O \\ \\ O{=}C{=}O \end{array} + 2Na = \begin{array}{l} O{=}C{-}ONa \\ | \\ O{=}C{-}ONa \end{array}$$

Водород в момент выделения превращает щавелевую кислоту в глиоксилевую кислоту, а последнюю — в гликолевую кислоту:

$$\begin{array}{l} CO \cdot OH \\ | \\ CO \cdot OH \end{array} + 2H = \begin{array}{l} CH(OH)_2 \\ | \\ CO \cdot OH \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH(OH)_2 \\ | \\ CO \cdot OH \end{array} + 2H = \begin{array}{l} CH_2 \cdot OH \\ | \\ CO \cdot OH \end{array} + H_2O.$$

Но если мы действуем на спиртовой раствор этилового эфира щавелевой кислоты амальгамой натрия, то кроме этих двух кислот мы получаем еще винную кислоту, образующуюся благодаря тому, что водород в момент выделения действует на две молекулы глиоксилевой кислоты:

$$\begin{array}{l} CO \cdot OH \\ | \\ CH(OH)_2 \\ \\ CH(OH)_2 \\ | \\ CO \cdot OH \end{array} + 2H = \begin{array}{l} CO \cdot OH \\ | \\ CH \cdot OH \\ | \\ CH \cdot OH \\ | \\ CO \cdot OH \end{array} + 2H_2O.$$

Таким образом несколько простых ступеней привело нас от двуокиси углерода, одного из основных питательных веществ растений, к важнейшей растительной кислоте. Еще больший интерес приобретает этот синтез благодаря тому

обстоятельству, что гликолевая кислота найдена в зеленых листьях дикого винограда (Ampelopsis hederacea) и в неспелом винограде, между тем как спелый виноград содержит только винную кислоту.

Как мы уже упоминали, искусственная винная кислота оптически недеятельна, но Юнгфлейш (Jungfleisch) нашел, что при нагревании ее с незначительным количеством воды до 175° она превращается в рацемическую кислоту. Таким образом ему удалось получить все четыре модификации (стр. 213) винной кислоты синтетическим путем из этилена.

В то время как многие органические соединения, встречающиеся в природе, являются оптически активными, эти же соединения, полученные искусственно, оказываются неактивными; но подобно винной кислоте они во многих случаях могут быть превращены в активные модификации. Наиболее простой пример в этом отношении представляет пропиленовый гликоль $CH_3 \cdot CH(OH)CH_2 \cdot OH$, который, хотя и содержит асимметрический углеродный атом, никакого действия на поляризованный свет не оказывает. Ле-Бель нашел, что если в водный раствор пропиленового гликоля ввести микроорганизмы Bacterium termo вместе с соответствующими питательными веществами для них, например аммониевыми солями, солями серной и фосфорной кислот, то наступает брожение, причем часть гликоля превращается в молочную и пропионовую кислоты, между тем как остальная часть теперь оказывается левовращающей. Из него мы можем получить правовращающую окись пропилена C_3H_6O, которая кипит при 35° и представляет собою наиболее летучее соединение из всех известных оптически активных веществ.

Лимонная кислота $C_6H_8O_7$, часто встречающаяся в природе вместе с яблочной и винной кислотами, также получена синтетическим путем и служит великолепным примером для доказательства того, что любое органическое тело может быть получено искусственно, коль скоро установлено его строение. Первый шаг к синтезу этой кислоты был сделан Либихом, определившим молекулярную формулу лимонной кислоты и доказавшим, что она — кислота трехосновная. При нагревании лимонная кислота теряет одну молекулу воды и переходит

в трехосновную аконитовую кислоту $C_6H_6O_6$, показывая этим, что она содержит, кроме трех карбоксилов, один гидроксил; последнее обстоятельство доказывается и тем, что один из водородных атомов лимонной кислоты может быть замещен кислотными радикалами. Эти наблюдения привели к такой формуле для лимонной кислоты: $C_3H_4(OH)(CO_2H)_3$. Аконитовая кислота соединяется с водородом, образуя трикарбаллиловую, или пропенилтрикарбоновую, кислоту, полученную из глицерина замещением его гидроксилов цианами и превращением последних в карбоксилы. Поэтому лимонная кислота представляет собою оксипропенилтрикарбоновую кислоту, которая может существовать в двух модификациях:

$$\begin{array}{c} CH_2 \cdot CO_2H \\ | \\ HO{-}C{-}CO_2H \\ | \\ CH_2 \cdot CO_2H \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_2 \cdot CO_2H \\ | \\ CH \cdot CO_2H \\ | \\ HO \cdot CH \cdot CO_2H \end{array}$$

Из этих формул наиболее вероятной кажется первая, так как среди продуктов разложения лимонной кислоты мы находим ацетон или его производные. Правильность этого взгляда была доказана Гримо (Grimaux) и Адамом (Adam), получившими лимонную кислоту из глицерина. Под действием хлористоводородной кислоты глицерин превращается в пропениловый дихлоргидрин. Последний, окисляясь, дает симметрический дихлорацетон, который соединяется с цианистоводородной кислотой, образуя нитрил дихлороксиизомасляной кислоты. Из этого нитрила получали кислоту, натриевую соль которой нагревали с цианистым калием, чтобы превратить ее в дицианоксиизомасляную кислоту, а из последней, действуя на нее хлористоводородной кислотой, получали уже лимонную кислоту:

$$\underset{\text{пропениловый дихлоргидрин}}{\begin{array}{c} CH_2Cl \\ | \\ CH \cdot OH \\ | \\ CH_2Cl \end{array}} \rightarrow \underset{\text{дихлорацетон}}{\begin{array}{c} CH_2Cl \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2Cl \end{array}} \rightarrow \underset{\text{дихлороксиизобутиронитрил}}{\begin{array}{c} CH_2Cl \\ | \\ HO{-}C{-}CN \\ | \\ CH_2Cl \end{array}} \rightarrow$$

дихлорокси-изомасляная кислота	дицианокси-изомасляная кислота	лимонная кислота
$\rightarrow HO-\overset{CH_2Cl}{\underset{CH_2Cl}{C}}-CO_2H \rightarrow$	$HO-\overset{CH_2 \cdot CN}{\underset{CH_2 \cdot CN}{C}}-CO_2H \rightarrow$	$HO-\overset{CH_2 \cdot CO_2H}{\underset{CH_2 \cdot CO_2H}{C}}-CO_2H$

Два других французских химика — Галлер (Haller) и Гельд (Held) — получили лимонную кислоту из ацетоуксусного эфира, который под действием хлора на холоду дает этиловый эфир хлорацетоуксусной кислоты $CH_2Cl \cdot CO \cdot CH_2 \cdot \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Действуя на него цианистым калием и обрабатывая продукт реакции хлористоводородной кислотой, они получили ацетондикарбоновую кислоту:

$$\begin{matrix} CH_2 \cdot CN \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix} + 2H_2O + 2HCl = \begin{matrix} CH_2 \cdot CO_2H \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2 \cdot CO_2H \end{matrix} + C_2H_5Cl + NH_4Cl.$$

Соединяя это вещество с цианистоводородной кислотой и снова обрабатывая продукт $CN \cdot C(OH)(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ хлористоводородной кислотой, они превращали его в лимонную кислоту.

Что растительные кислоты могут быть образованы из двуокиси углерода, это предвидел еще Либих, как показывают следующие выдержки из его „Писем о химии“:

„Углерод всех органов и составных частей растительных организмов, а через них и животных, имеет своим началом *угольную кислоту*; весь водород безазотистых органических тел (сахар, крахмал, древесное волокно, смолы, масла и т. п.) происходит из *воды*.

„Ни в одной части растительного или животного организма на один атом углерода не приходится более двух атомов других элементов. В огромном большинстве органических тел на каждый атом углерода приходится менее двух других атомов.

„Все части организмов состоят из атомов угольной кислоты, более или менее измененной, или из групп этих атомов, образовавшихся под влиянием солнечного света из угольной кислоты, поглощенной корнями и листьями растений. Эти изменения являются результатом отделения и вытеснения из атомов угольной кислоты части кислорода, который замещается водородом, или водородом и азотом. С упрощенной точки зрения атом виноградного сахара можно например рассматривать как атом угольной кислоты, в которой один атом кислорода замещен водородным атомом.

„Такие широко распространенные в растительных организмах кислоты, как щавелевая (в щавеле), яблочная (в большинстве незрелых плодов), лимонная (в лимоне, в апельсине) и другие находятся друг к другу и к угольной кислоте в таком же простом отношении, как угольная кислота к виноградному сахару. При выделении из группы, состоящей из двух угольнокислотных атомов, одного атома кислорода образуется щавелевая (безводная) кислота. Если же к группе, состоящей из двух атомов щавелевой кислоты, присоединить два атома водорода и из полученного комплекса удалить два атома кислорода, то в результате будем иметь яблочную кислоту. Есть много оснований думать, что благодаря продолжению подобных изменений образуется сахар, крахмал, волокна древесины, и что кислоты представляют собою звенья в цепи, показывающей постепенное превращение атома угольной кислоты в сахар и другие более сложные органические атомы“.

Сахар нетрудно превратить в винную, яблочную и щавелевую кислоты; обратная задача — задача получения сахара из более простых молекул тоже почти разрешена*.

Сахары, встречающиеся в природе, делятся на два класса: глюкозы $C_6H_{12}O_6$ и сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$. Ко второму классу принадлежит тростниковый сахар, разлагающийся при нагревании с разведенной серной кислотой на равные количества молекул двух сахаров, принадлежащих к первому классу и называемых виноградным сахаром, или декстрозой, и плодовым сахаром, или левулезой. Как тот, так и другой содержат по пяти алкогольных гидроксилов, причем декстроза является альдегидом, а левулеза — кетоном:

декстроза	левулеза
$CH_2 \cdot OH$	$CH_2 \cdot OH$
$CH \cdot OH$	$CH \cdot OH$
$CH \cdot OH$	$CH \cdot OH$
$CH \cdot OH$	$CH \cdot OH$
$CH \cdot OH$	CO
CHO	$CH_2 \cdot OH$

Строение тростникового сахара выяснено не вполне; по своим свойствам он не похож ни на кетон, ни на альдегид и содержит восемь гидроксилов. Наиболее вероятным для него представляется следующее строение:

$$HO \cdot CH_2(CH \cdot OH)_3CH{-}O{-}CH_2$$
$$CH \begin{matrix} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{matrix} C(CH \cdot OH)_3CH_2 \cdot OH$$

Хотя мы можем легко разложить тростниковый сахар на декстрозу и левулезу, однако получить его обратно из этих двух глюкоз мы пока еще не в состоянии. Что касается декстрозы и левулезы, то Эмилю Фишеру (Emil Fischer) в результате ряда блестящих исследований удалось их полностью синтезировать, причем он получил левулезу, вращающую плоскость поляризованного света вправо, и декстрозу, вращающую эту плоскость влево. Во избежание путаницы Фишер ввел новую номенклатуру: он назвал сахары с шестью углеродными атомами в молекуле *гексозами*, прежнее название декстрозы изменил в *глюкозу*, а левулезе дал название *фруктоза*.

История синтеза сахаров начинается с 1861 г., когда Бутлеров нашел, что триоксиметилен, полимерная модификация формальдегида, при кипячении с известковой водой превращается в сладкий сироп, который он назвал *метиленитаном* и рассматривал его как род сахара.

Впоследствии Лев (Loew) обнаружил, что при обработке формальдегида известковым молоком получалась *формоза*

$C_6H_{12}O_6$, тоже вид сахара, которая повидимому была составною частью метиленитана, представлявшего собою смесь. Применяя вместо известкового молока магнезию, Лев получил другой сахар, названный *метозой*.

Тем временем Фишер и Тафель (Tafel) нашли, что при обработке первичного продукта окисления глицерина $CH_2(OH) \cdot CH(OH)CH_2(OH)$ разведенной щелочью получается смесь, из которой они могли выделить сахар, полученный ими также из акролеина, или акрилальдегида и потому названный *акрозой*. Дальнейшие исследования Фишера показали, что это тело образует составную часть смесей, названных ранее метиленитаном, формозой и метозой, и что оно обладает строением левулезы или левовращающей фруктозы, отличаясь от нее лишь оптической недеятельностью.

Образование акрозы из глицерина нетрудно понять, поскольку это соединение может давать при окислении как альдегид, так и кетон:

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot OH \\ | \\ CH \cdot OH + O = \\ | \\ CH_2 \cdot OH \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_2 \cdot OH \\ | \\ CH \cdot OH + H_2O \\ | \\ CHO \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot OH \\ | \\ CH \cdot OH + O = \\ | \\ CH_2 \cdot OH \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_2 \cdot OH \\ | \\ CO \quad + H_2O \\ | \\ CH_2 \cdot OH \end{array}$$

которые затем соединяются в недятельную фруктозу по следующему уравнению:

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot OH \\ | \\ CH \cdot OH \\ | \\ CHO \\ + \\ CH_2 \cdot OH \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2 \cdot OH \end{array} \quad = \quad \begin{array}{l} CH_2 \cdot OH \\ | \\ CH \cdot OH \\ | \\ CH \cdot OH \\ | \\ CH \cdot OH \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2 \cdot OH \end{array}$$

Следующим шагом было разложение этого соединения на две оптически активные модификации. Фишер нашел, что от прибавления к водному раствору неактивного сахара дрожжей половина сахара подвергается брожению, разлагаясь на алкоголь и двуокось углерода, между тем как вторая половина остается без изменения и оказывается состоящей из *правовращающей фруктозы*.

Под действием амальгамы натрия и воды обыкновенная фруктоза или левулеза превращается в маннит $C_6H_8(OH)_6$, образующий главную составную часть манны и вращающий плоскость поляризации вправо. При помощи той же реакции правовращающая фруктоза дает левовращающий, а неактивная фруктоза — неактивный маннит.

Манниты представляют собой шестиатомные алкоголи; при окислении они сначала превращаются в гексозы $C_6H_{12}O_6$, так называемые *маннозы*; последние при дальнейшем окислении дают одноосновные *манноновые* кислоты $C_6H_{12}O_7$, существующие только в водном растворе, и при выпаривании последнего теряющие воду и превращающиеся в *маннолактоны* $C_6H_{10}O_6$.

Маннолактоны, соединяясь с водородом в момент выделения, образуют сначала маннозы, которые затем снова превращаются в манниты. Эти реакции легко уяснить, рассматривая следующие формулы:

маннолактон	манноза	маннит
$CH(OH)CH_2 \cdot OH$	$CH(OH)CH_2 \cdot OH$	$CH(OH)CH_2 \cdot OH$
|	|	|
$CH \cdot OH$	$CH \cdot OH$	$CH \cdot OH$
|	|	|
CH——┐	$CH \cdot OH$	$CH \cdot OH$
| |	|	|
$CH(OH)\ CO$	$CH(OH)CHO$	$CH(OH)CH_2 \cdot OH$

Фишер затем нашел, что когда неактивная манноновая кислота соединяется со стрихнином или морфином, то она разлагается на две активные модификации, из которых можно получить соответствующие маннозы и манниты.

Он показал также, что глюкозы и изомерные маннозы могут быть превращены во фруктозы. Под действием фенил-

гидразина $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2$ они дают соединения, названные *глюкозазонами*, которые при нагревании с хлористоводородной кислотой превращаются в *глюкозоны*, последние же, соединяясь с водородом в момент выделения, дают фруктозы.

Указанные реакции выражаются следующими уравнениями:

$$\underset{\text{глюкозазон}}{\begin{array}{l} CH_2 \cdot OH \\ | \\ CH \cdot OH \\ | \\ CH \cdot OH \\ | \\ CH \cdot OH \\ | \\ C{=}N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ | \\ CH{=}N \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{array}} + 2H_2O = \underset{\text{глюкозон}}{\begin{array}{l} CH_2 \cdot OH \\ | \\ CH \cdot OH \\ | \\ CH \cdot OH \\ | \\ CH \cdot OH \\ | \\ CO \\ | \\ CHO \end{array}} + 2N_2H_3 \cdot C_6H_5$$

$$\underset{\text{глюкозон}}{\begin{array}{l} CH_2 \cdot OH \\ | \\ CH \cdot OH \\ | \\ CH \cdot OH \\ | \\ CH \cdot OH \\ | \\ CO \\ | \\ CHO \end{array}} + 2H = \underset{\text{фруктоза}}{\begin{array}{l} CH_2 \cdot OH \\ | \\ CH \cdot OH \\ | \\ CH \cdot OH \\ | \\ CH \cdot OH \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2 \cdot OH \end{array}}$$

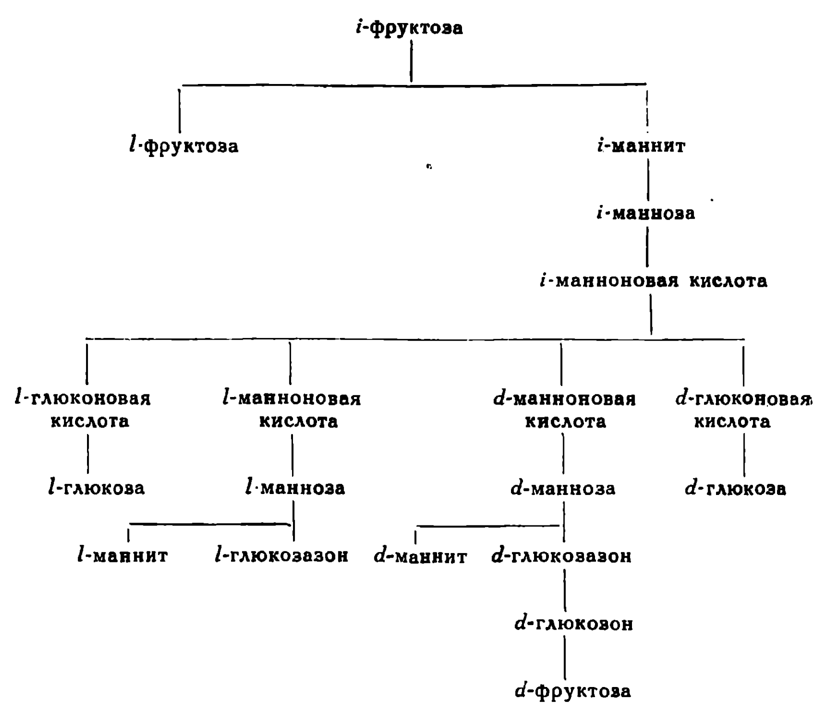
Этим способом правовращающая манноза и глюкоза были превращены в левовращающую фруктозу, или обыкновенную левулезу.

Теперь оставалось только произвести синтез виноградного сахара и его оптических изомеров. Глюкозы при окислении дают глюконовые кислоты, представляющие собою изомеры манноновых кислот и подобно им превращающиеся под влиянием водорода в момент выделения снова в глюкозы. Фишер нашел, что эти изомерные кислоты могут быть превращены друг в друга, если нагревать соли, которые они образуют,

с хинолином C_9H_7N. При помощи этой реакции глюконовая кислота частично превращается в манноновую кислоту, а последняя — отчасти в глюконовую кислоту. Таким образом Фишеру удалось получить виноградный сахар, или правовращающую глюкозу, из соответствующей манноновой кислоты; подобным же методом можно получить и оптические изомеры виноградного сахара.

В то время как манноза и фруктоза, соединяясь с водородом, образуют маннит, глюкоза при тех же условиях тоже дает шестиатомный алкоголь, существующий подобно манниту в природе в готовом виде. Его назвали сорбитом $C_6H_8(OH)_6$.

Синтезы сахаров иллюстрируются следующей диаграммой, на которой *i* обозначает „неактивный“, *l* — „левовращающий“ и *r* — „правовращающий“, с тем ограничением, что обыкновенная левулеза, происшедшая из правовращающего соединения, называется *d*-фруктозой, а правовращающая фруктоза на этом же основании имеет приставку *l*.



Из формальдегида или глицерина мы получаем неактивную фруктозу, из которой происходят все другие соединения.

Кроме гексоз $C_6H_{12}O_6$ мы знаем также сахары с пятью углеродными атомами в молекуле или *пентозы*, например *арабинозу* $C_5H_{10}O_5$, образующуюся под действием разведенных кислот на гуммиарабик и подобно декстрозе представляющую собой альдегид. Характеристической особенностью альдегидов является то, что они соединяются с цианистоводородной кислотой, образуя циангидрины, которые под действием хлористоводородной кислоты превращаются в кислоты. При помощи этой реакции Килиани (Kiliani) превратил арабинозу в арабинозокарбоновую кислоту:

$$\begin{matrix} CH_2\cdot OH \\ | \\ CH\cdot OH \\ | \\ CH\cdot OH \\ | \\ CH\cdot OH \\ | \\ CHO \end{matrix} + HCN = \begin{matrix} CH_2\cdot OH \\ | \\ CH\cdot OH \\ | \\ CH\cdot OH \\ | \\ CH\cdot OH \\ | \\ CH\cdot OH \\ | \\ CN \end{matrix};$$

$$\begin{matrix} CH_2\cdot OH \\ | \\ CH\cdot OH \\ | \\ CH\cdot OH \\ | \\ CH\cdot OH \\ | \\ CH\cdot OH \\ | \\ CN \end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix} CH_2\cdot OH \\ | \\ CH\cdot OH \\ | \\ CH\cdot OH \\ | \\ CH\cdot OH \\ | \\ CH\cdot OH \\ | \\ CO\cdot OH \end{matrix} + NH_3$$

Фишер показал, что эта кислота тождественна с *l*-манноновой кислотой, которая может быть приведена к *l*-маннозе. Поэтому при помощи подобной реакции всякая *гексоза* может быть превращена в *гептозу* $C_7H_{14}O_7$, и из них можно легко получить сахары с восемью или девятью углеродными атомами в молекуле: *октозы* $C_8H_{16}O_8$ и *нонозы* $C_9H_{18}O_9$.

Фишеру удалось уже получить целый ряд подобных сахаров и таким образом открыть широкое поле для синтетических работ в этой области. По всей вероятности некоторые из этих соединений являются составными частями растений, так как Фишер показал, что при соединении манногептозы с водородом образуется семиатомный алкоголь, тождественный с *персеитом* $C_7H_9(OH)_7$, найденным в плодах Laurus Persea (персидского лавра) и считавшимся ранее изомером маннита.

Отчет о синтезах в области сахаров содержится в цитируемой ниже статье [1].

Синтез сахаров из формальдегида имеет непосредственное отношение к вопросу об ассимиляции углекислоты растениями и подкрепляет уже давно выдвинутую Байером теорию о том, что в зеленых частях растений двуокись углерода прежде всего восстанавливается в формальдегид, который затем подвергается полимеризации с образованием сахаров.

Байер несогласен с мнением Либиха о том, что растительные кислоты играют роль промежуточных звеньев между двуокисью и сахарами или родственными им соединениями; согласно этому взгляду можно было бы ожидать, что аккумуляция кислот имеет место тогда, когда восстанавливающая способность растений достигает максимума, т. е. при действии солнечного света на зеленые части. Однако это никогда не наблюдалось. Растения производят сахары и другие углеводы непрерывно, тогда как наличие кислот меняется в зависимости от вида растения, от возраста и вообще ограничено определенными частями растений [2].

Наряду с питательными веществами растения содержат и яды. В результате исключительной настойчивости Ладенбургу удалось синтезировать яд болиголова — *кониин*.

Костяное масло, полученное при сухой перегонке костей, содержит ряд гомологических оснований, начальные члены которых суть пиридин C_5H_5N и пиколин или метилпиридин $C_5H_4(CH_3)N$. Первый из них был получен искусственно про-

---

[1] E. Fischer, „Synthesen in der Zuckergruppe“, Ber. deutsch. chem. Ges., **23**, 2114.

[2] Ber. deutsch. chem. Ges., **3**, 63.

пусканием паров этилаллиламина над раскаленной окисью свинца:

$$
\begin{array}{ccc}
 & CH_2 & \\
 & /\!/ & \\
HC & & CH_3 \\
| & & | \\
H_2C & & CH_2 \\
 & \diagdown\;\diagup & \\
 & NH &
\end{array}
+ 3PbO =
\begin{array}{ccc}
 & CH & \\
 \diagup & | & \diagdown \\
HC & | & CH \\
\| & | & \| \\
HC & | & CH \\
 \diagdown & | & \diagup \\
 & N &
\end{array}
+ 3H_2O + 3Pb.
$$

Еще больший интерес представляет образование пиридина из пиперидина $C_5H_{11}N$, основания, впервые обнаруженного в качестве продукта разложения пиперина, содержащегося в перце. Ладенбург получил пиперидин синтетическим путем, добавляя натрий к кипящему алкогольному раствору цианистого триметилена:

$$
CH_2\left\langle\begin{array}{l} CH_2-CN \\ CH_2-CN \end{array}\right. + 8H = CH_2\left\langle\begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{array}\right\rangle NH + NH_3.
$$

Кенигс (Königs) нашел, что пиперидин при нагревании его с серной кислотой до 300° превращается в пиридин:

$$
CH_2\left\langle\begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{array}\right\rangle NH + 3SO_4H_2 =
$$

$$
= CH\left\langle\begin{array}{l} CH = CH \\ \hline CH = CH \end{array}\right\rangle N + 3SO_2 + 6H_2O.
$$

Последний соединяется с иодистым метилом, образуя иодистый метил-аммониевый пиридин, который при температуре в 290° превращается в пиколин:

$$
CH\left\langle\begin{array}{l} CH = CH \\ \hline CH = CH \end{array}\right\rangle N\left\langle\begin{array}{l} CH_3 \\ J \end{array}\right. = CH\left\langle\begin{array}{l} CH = C(CH_3) \\ \hline CH = CH \end{array}\right\rangle N + HJ
$$

Нагревая пиколин с паральдегидом, который при этих условиях легко превращается в альдегид, мы получаем аллилпиридин:

$$\underset{\diagdown CH_3}{C_5H_4{\equiv}N} + COH{-}CH_3 = \underset{\diagdown CH{=}CH{-}CH_3}{C_5H_4{\equiv}N} + H_2O$$

От прибавления натрия к кипящему алкогольному раствору аллилпиридина последний соединяется с водородом и превращается в пропилпиперидин, обладающий следующим строением:

$$H_2C\langle CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \rangle CH{-}CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$$

Пропилпиперидин отличается от кониина лишь своей оптической неактивностью. Но, превращая его в виннокислую соль, Ладенбург нашел, что при этом получались две модификации: одна из них, менее растворимая, давала кониин, вращающий плоскость поляризации вправо и вполне тождественный с природным основанием, между тем как вторая, более растворимая соль, давала левовращающий кониин. Строение этих кониинов выражается следующими формулами:

$$C_3H_7{\diagdown}\overset{H}{C}\langle NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \rangle \qquad \langle NH \cdot H_2C \cdot H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2\rangle \overset{H}{C}{\diagup}C_3H_7$$

Они не тождественны, так как в одной имеется последовательность NH, C_3H_7, H, а в другой — NH, H, C_3H_7.

Мы можем надеяться и на осуществление синтеза *никотина** $C_{10}H_{14}N_2$, активной составной части табака. Никотин представляет собою гексагидродипиридил и превращается в дипиперидил $C_{10}H_{20}N_2$, если к его кипящему алкогольному раствору прибавить натрия. Окисляясь, никотин дает никоти-

новую кислоту $C_5H_4N(CO_2H)$, которая при нагревании с известью разлагается на двуокись углерода и пиридин.

Ладенбург установил также строение *атропина*, яда, содержащегося в красавке (Atropa Beladonna). При нагревании с баритовой водой атропин разлагается на тропин $C_8H_{15}NO$ и троповую кислоту $C_9H_{10}O_3$:

$$C_{17}H_{23}NO_3 + H_2O = C_8H_{15}NO + C_9H_{10}O_3.$$

Последняя представляет собою α-фенил-β-оксипропионовую кислоту $C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot OH)CO_2H$ и была получена синтетически несколькими методами. Тропин же является метилоксиэтилтетрагидропиридином и имеет следующее строение:

```
        CH2
      /    \
  HC         CH2
  ||         |
  HC         CH—CH2 · CH2 · OH
      \    /
        N
        |
        CH3
```

Тропин представляет собою сильное основание и в то же время принадлежит к алкоголям; соединяя его с троповой кислотой, мы уже не получим атропина, но тропиновую соль троповой кислоты $C_8H_{15}ON \cdot HO \cdot CO \cdot C_8H_9O$, кристаллическое вещество, не обладающее ценным и характеристическим свойством атропина — расширять зрачок глаза. Ладенбург нашел, что если тропиновую соль троповой кислоты нагревать с хлористоводородной кислотой, то он превращается в атропин, представляющий собою тропиновый эфир троповой кислоты:

$$C_5H_7(NCH_3)C_2H_4 \cdot OH + HO \cdot CO \cdot C_8H_9O =$$
$$= C_5H_7(NCH_3)C_2H_4O \cdot CO \cdot C_8H_9O + H_2O.$$

Применяя другие кислоты, Ладенбург получил целый ряд эфирных солей тропина, названных им *тропеинами*. Наиболее важным из них является тропеин фенилоксиуксусной кислоты, которая представляет собою низший гомолог фенилоксипропионовой кислоты. Гомотропеин $C_5H_7(NCH_3)C_2H_4O \cdot \cdot CO \cdot CH(OH)C_6H_5$ действует на зрачок глаза подобно атропину, но только гораздо быстрее, а потому это вещество нашло применение в медицине.

Другой алкалоид, применяемый широко в качестве местного анестезирующего средства, встречается в известных листьях кока, употребляемых в качестве возбуждающего средства в Боливии и Перу в таком большом количестве, что ежегодный урожай их составляет около 16 000 *т*[1]. Эти листья содержат несколько алкалоидов, из которых наиболее важным является *кокаин*. Синтез кокаина, так же как и синтез атропина, скоро будет, вне всякого сомнения, совершившимся фактом*. Строение кокаина пока еще окончательно не установлено.

Мочевая кислота $C_5H_4N_4O_3$, открытая в 1776 г. Шееле в камнях мочевого пузыря и названная Blasensteinsäure, образует нормальную составную часть мочи млекопитающих, птиц, рептилий, различных насекомых и т. д., а также была найдена в мясе аллигатора и в легких, селезенке, печени и мозгу коровы. В своем классическом исследовании Либих и Велер показали, что она дает много весьма интересных производных. Число их было увеличено Шлипером (Schlieper), а Байер показал, что большинство из них представляет собою сложные мочевины и что сама мочевая кислота содержит три углеродных атома в непосредственном соединении и два остатка мочевины.

На этом основании для объяснения строения мочевой кислоты были предложены следующие две формулы, из которых первая принадлежит Фиттигу, а вторая — Медикусу (Medicus):

```
HN—C————————— H        NH———C———NH\
   |\         |        |    ||      >CO
CO |  >CO     CO       CO   C———NH/
   |/         |        |    |
HN—C———     ——NH       NH———CO
```

Прекрасные исследования Э. Фишера показали, что строение мочевой кислоты выражается второй из этих формул. Так как мы можем заменить в мочевой кислоте водород металлами и алкогольными радикалами, то если бы была правильна формула Фиттига, могла бы существовать только

[1] Rew. Bull., Jan. 1889.

одна метилмочевая кислота. Фишер же показал, что в этом случае получаются два различных метиловых производных, из которых одно при окислении дает метилаллоксан и мочевину, а другое — аллоксан и метилмочевину. Поэтому необходимо принять вторую формулу.

Еще Штреккер показал, что если мочевую кислоту нагревать иодистоводородной кислотой, то она разлагается на аминоуксусную кислоту, двуокись углерода и аммиак. Так как два последние соединения суть продукты разложения мочевины, то Горбачевский, нагревая смесь аминоуксусной кислоты с мочевиной, получал в числе других веществ также небольшие количества мочевой кислоты. Несколько больший выход мочевой кислоты получался при замене аминоуксусной кислоты амидом трихлормолочной кислоты $CCl_3 \cdot CH(OH)CO \cdot NH_2$, применение которого находится в полном согласии с формулой Медикуса, но и в этом случае количество побочных продуктов было весьма велико. Поэтому значительным продвижением вперед явился очень простой синтез мочевой кислоты, предложенный Берендом (Behrend) и Рузеном (Roosen).

Эти химики брали в качестве исходного вещества ацетоуксусный эфир, который при нагревании с мочевиной дает этиловый эфир уреидокротоновой кислоты:

$$\begin{array}{c} NH_2 \\ | \\ CO \\ | \\ NH_2 \end{array} + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C \cdot OH \\ \| \\ CH \\ | \\ CO \cdot OC_2H_5 \end{array} = \begin{array}{ll} & CH_3 \\ & | \\ NH- & C \\ | & \| \\ CO & CH \\ | & | \\ NH_2 & CO \cdot OC_2H_5 \end{array} + H_2O$$

При нагревании этого эфира с едким кали образуется калиевая соль уреидокротоновой кислоты; прибавляя к ней кислоту, мы не получим свободой кислоты, так как она сразу теряет воду и превращается в метилурацил:

$$\begin{array}{ll} NH- & C-CH_3 \\ | & \| \\ CO & CH \\ | & | \\ NH_2 & CO \cdot OH \end{array} = \begin{array}{ll} NH- & C-CH_3 \\ | & \| \\ CO & CH \\ | & | \\ NH- & CO \end{array} + H_2O$$

Если его обработать азотной кислотой, то получается нитроурацилкарбоновая кислота:

$$\begin{array}{l} NH-C-CH_3 \\ | \quad\; \| \\ CO \;\; CH \\ | \quad\; | \\ NH-CO \end{array} + 3NO_2\cdot OH = \begin{array}{l} NH-C-CO_2H \\ | \quad\; \| \\ CO \;\; C-NO_2 \\ | \quad\; | \\ NH-CO \end{array} + 3H_2O + 2NO,$$

которая при кипячении с водой разлагается на двуокись углерода и нитроурацил; последний же при обработке его хлористоводородной кислотой и оловом превращается отчасти в амидоурацил и отчасти в оксиурацил:

$$\begin{array}{l} NH-CH \\ | \quad\; \| \\ CO \;\; C-NO_2 \\ | \quad\; | \\ NH-CO \end{array} + 6H = \begin{array}{l} NH-CH \\ | \quad\; \| \\ CO \;\; C-OH \\ | \quad\; | \\ NH-CO \end{array} + NH_3 + H_2O.$$

Бромная вода окисляет оксиурацил, образуя соединение, названное изодиалуровой кислотой, так как она изомерна с диалуровой кислотой, или тартронилмочевиной, представляющей собою продукт разложения мочевой кислоты. Изодиалуровая кислота образуется согласно уравнению:

$$\begin{array}{l} NH-CH \\ | \quad\; \| \\ CO \;\; C-OH \\ | \quad\; | \\ NH-CO \end{array} + 2H_2O + 2Br =$$

$$= \begin{array}{l} NH-CH\cdot OH \\ | \quad\;\; | \\ CO \;\; C\begin{smallmatrix} OH \\ OH \end{smallmatrix} \\ | \quad\;\; | \\ NH-CO \end{array} + 2HBr.$$

Если теперь изодиалуровую кислоту осторожно нагревать с мочевиной и концентрированной серной кислотой, то мы получим мочевую кислоту:

$$
\begin{array}{l}
\mathrm{NH-CH\cdot OH} \\
\mathrm{CO\quad C{<}^{OH}_{OH}} \\
\mathrm{NH-CO}
\end{array}
+ \mathrm{\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}{>}CO} =
$$

$$
= \begin{array}{l}
\mathrm{NH-C-NH} \\
\mathrm{CO\quad \overset{\|}{C}-NH} \\
\mathrm{NH-CO}
\end{array}{>}\mathrm{CO} + H_2O.
$$

Шееле заметил, что при выпаривании смеси мочевой кислоты с азотной кислотой получается красный осадок, который, как показал Проут (Prout), растворяется в аммиаке, окрашивая его в пурпурно-красный цвет, причем полученное таким образом соединение кристаллизуется в форме маленьких призм с металлическим резкозеленым блеском. Однако получение этого красивого вещества, названного Проутом пурпуратом аммиака, было весьма капризной процедурой до тех пор, пока Либих и Велер не выяснили условий, при которых это тело образуется. Мурексид (мурекс, пурпурный моллюск), как они его назвали, представляет собою настоящее красящее вещество, и когда было найдено, что перуанское гуано содержит в себе большое количество мочевой кислоты, то мурексид стали изготовлять в промышленном масштабе (Рэмней в Манчестере) и применять его для крашения шерсти и шелка. Но вскоре появились более дешевые анилиновые краски, которыми мурексид был вытеснен.

Гуано может служить исходным продуктом для получения двух других интересных соединений — кофеина $C_8H_{10}N_4O_2$, содержащегося в кофе, чае и других растениях, и теобромина $C_7H_8N_4O_2$, составной части какао. Строение этих соединений, стоящих весьма близко к мочевой кислоте, было разъяснено Э. Фишером и несомненно, что в скором времени будет осуществлен их синтез. Кофеин и теобромин получаются не из мочевой кислоты, но из гуанина $C_5H_5N_5O$, который наряду с мочевой кислотой содержится в гуано. Азотистая кислота превращает гуанин в ксантин $C_5H_4N_4O_2$, встречающийся

также в небольших количествах в моче, в мясе и других частях животного организма. Ксантин образует свинцовое соединение $C_5H_2PbN_4O_2$, которое при нагревании с иодистым метилом дает диметилксантин, или теобромин $C_5H_2(CH_3)_2N_4O_2$; замещая в последнем один атом водорода серебром и обрабатывая получившееся вещество иодистым метилом, мы получим триметилксантин, или кофеин*.

XI

Синтез ароматических соединений. Бензол. Бензойная кислота. Масло горьких миндалей. Салициловая кислота. Кумарин. Ванилин. Красящие вещества маренового дерева.

Многие ароматические соединения были получены синтетическим путем; мы опишем только те из них, которые представляют наиболее общий интерес. Как мы уже упоминали, все ароматические соединения суть производные бензола, впервые синтезированного Бертело. Последний брал для этой цели ацетилен, полученный непосредственным соединением углерода с водородом, и подвергал его нагреванию до темно-красного каления:

$$3C_2H_2 = C_6H_6.$$

С тех пор было найдено много других методов синтеза бензола. Р. Кен (Kane) заметил в 1837 г., что если ацетон нагревать с серной кислотой, то он превращается в мезитилен, в котором Фиттиг признал триметилбензол $C_6H_3(CH_3)_3$. Окисляясь, мезитилен дает тримезиновую кислоту $C_6H_3(CO_2H)_3$, которая при нагревании с известью разлагается на двуокись углерода и бензол:

$$C_6H_3(CO_2H)_3 = C_6H_6 + 3CO_2.$$

Действуя на бензол бромом, мы получаем монобромбензол, который, как это установили Фиттиг и Толленс, превращается под действием иодистого метила и натрия в метилбензол, или толуол:

$$C_6H_5Br + CH_3J + 2Na = C_6H_5 \cdot CH_3 + NaBr + NaJ.$$

Аналогичным способом получаются и другие гомологи.

Пропуская двуокись углерода через смесь бромбензола и натрия, Кекуле получил бензойную кислоту, которая

содержится в бензойной смоле и других древесных смолах:

$$C_6H_5Br + CO_2 + 2Na = C_6H_5 \cdot CO_2Na + NaBr.$$

Эта же кислота образуется при окислении толуола. Пятихлористый фосфор превращает ее в хлористый бензоил, который при нагревании с аминоуксусной кислотой дает гиппуровую кислоту, нормальную составную часть мочи лошадей, коров и других травоядных животных:

$$\begin{matrix} CH_2 \cdot NH_2 \\ | \\ CO \cdot OH \end{matrix} + \begin{matrix} CO \cdot Cl \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2 \cdot NH \cdot CO \\ | \qquad\qquad | \\ CO \cdot OH \quad C_6H_5 \end{matrix} + HCl.$$

Главной составной частью масла горьких миндалей является бензальдегид, который теперь получается в больших количествах пропусканием хлора в кипящий толуол и нагреванием получающегося таким образом хлористого бензилидена с едким натром:

$$C_6H_5 \cdot CHCl_2 + 2NaOH = C_6H_5 \cdot CHO + 2NaCl + H_2O.$$

Эфирное масло обыкновенного кресса и садовой настурции состоит, как показал Гофман, из фенилацетонитрила, получаемого искусственно превращением толуола в хлористый бензил и нагреванием последнего с цианистым калием:

$$C_6H_5 \cdot CH_2Cl + KCN = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN + KCl.$$

Водяной кресс содержит гомологический фенилпропионитрил $C_6H_5 \cdot C_2H_4 \cdot CN$, который подобным же способом получается из этилбензола $C_6H_5 \cdot C_2H_5$.

При растворении бензола в концентрированной серной кислотѣ он превращается в бензолсульфоновую кислоту, которая при сплавлении с едким натром дает карболовую кислоту, или фенол:

$$C_6H_5 \cdot SO_3Na + NaOH = C_6H_5 \cdot OH + SO_3Na_2.$$

Фенол содержится в большом количестве в каменноугольном дегте, а также встречается в моче, касторовом масле и в сосновых иглах. Он легко превращается в салициловую, или ортооксибензойную кислоту (стр. 188), встречающуюся в различных растениях, причем ее метиловый эфир является главной составной частью масла Gaultheria procumbens. Кольбе

и Лаутеманн получили салициловую кислоту, пропуская двуокись углерода через смесь фенола и натрия, причем эту реакцию они представляли себе следующим образом:

$$C_6H_5 \cdot ONa + CO_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} OH \\ CO_2Na \end{matrix}\right.$$

Впоследствии Кольбе нашел, что салициловая кислота может быть получена более просто, если нагревать фенолят натрия в струе сухой двуокиси углерода; он показал, что при этом имеет место следующая реакция:

$$2C_6H_5 \cdot ONa + CO_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} ONa \\ CO_2Na \end{matrix}\right. + C_6H_5 \cdot OH.$$

Р. Шмитт (R. Schmitt) установил, что двуокись углерода прежде всего соединяется с фенолятом натрия, образуя натриевую соль фенилугольной кислоты $C_6H_5 \cdot O \cdot CO_2Na$, которая при нагревании в закрытом сосуде превращается в изомерную натриевую соль салициловой кислоты. В реакции Кольбе это превращение неполное и при более высокой температуре фенолят натрия действует на салицилат по следующему уравнению:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} OH \\ CO_2Na \end{matrix}\right. + C_6H_5 \cdot ONa = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} ONa \\ CO_2Na \end{matrix}\right. + C_6H_5 \cdot OH.$$

В настоящее время салициловая кислота производится по методу Шмитта. Чистый сухой фенолят натрия помещается в хорошо охлажденный автоклав, куда накачивается двуокись углерода в количестве, немного большем требуемого, или же вводится твердая углекислота. Дав смеси некоторое время постоять, ее затем нагревают до 130° *.

Салициловый альдегид, или ортооксибензальдегид, представляет собою составную часть эфирного масла вязолистного лабазника (Spiroea Ulmaria) и других видов спиреи; он встречается также в Crepis foetida, в личинках Chrysomela populi, живущего на тополях и ивах, а также в самих жуках. Синтетически он может быть получен по методу Реймера

(Reimer) и Т и м а н н а (Tiemann) растворением фенола в едком кали и нагреванием с хлороформом

$$C_6H_5 \cdot OH + 3NaOH + CHCl_3 =$$
$$= C_6H_4\begin{cases} OH \\ CHO \end{cases} + 3NaCl + 2H_2O.$$

Название *глюкозиды* было дано группе соединений, встречающихся в растительном царстве и разлагающихся под действием некоторых ферментов и разведенных кислот на глюкозы и другие соединения. К этой группе принадлежит салицин, содержащийся в различных породах ивы и тополя и лёгко разлагающийся на виноградный сахар и салигенин, или ортооксибензиловый алкоголь:

$$C_{13}H_{18}O_7 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_7H_8O_2.$$

Последнее соединение, как показал Г р и н (Green), получается синтетически при нагревании фенола с хлористым метиленом и едким натром:

$$C_6H_5 \cdot OH + CH_2Cl_2 + 2NaOH =$$
$$= C_6H_4\begin{cases} OH \\ CH_2OH \end{cases} + 2NaCl + H_2O.$$

Окисляясь, салигенин дает салициловый альдегид. Салицин же при окислении превращается в гелицин $C_{13}H_{16}O_7$, который при кипячении с разведенной серной кислотой разлагается на виноградный сахар и салициловый альдегид. М и х а э л ь (Michael) показал, что из последних двух соединений можно снова получить гелицин. Под действием хлористого ацетила виноградный сахар превращается в ацетохлорглюкозу, которая при нагревании с алкогольным раствором едкого кали и салициловым альдегидом дает гелицин:

$$C_6H_4\begin{cases} OH \\ CHO \end{cases} + C_6H_7Cl(CO \cdot CH_3)_4O_5 + 4C_2H_5 \cdot OH +$$
$$+ KOH = C_6H_4\begin{cases} OC_6H_{11}O_5 \\ CHO \end{cases} + 4O\begin{cases} CO \cdot CH_3 \\ C_2H_5 \end{cases} + H_2O + KCl.$$

При обработке гелицина водой и натриевой амальгамой он восстанавливается в салицин. Эти реакции представляют собой первый пример искусственного получения глюкозида.

Некоторые породы тополя содержат популин, который при кипячении с баритовой водой разлагается на салицин и бензойную кислоту. Как нашел Шифф (Schiff), популин получается при нагревании салицина с бензойным ангидридом:

$$C_{13}H_{18}O_7 + (CO \cdot C_6H_5)_2O = C_{13}H_{17}(CO \cdot C_6H_5\ O_7 + \\ + HO \cdot CO \cdot C_6H_5.$$

Сладкий жасминник (Asperula odorata), который, по свидетельству Рембертуса Додонеуса (Rembertus Dodonaeus), крупного ботаника и врача Максимилиана II, клали в вино, чтобы „обрадовать сердце и укрепить печень", обязан своим приятным запахом кумарину, встречающемуся также в душистом колоске, в желтом доннике, в бобах тонка и в листьях фахама (которые на острове Рейньон употребляются вместо чая), а также в стручках перуанского бальзамного дерева. Блейбтрей (Bleibtreu), открывший кумарин в сладком жасминнике, говорит: „Превосходный запах, которым отличается „майское вино", есть не что иное, как аромат этого стеароптена, и чисто научным „майским вином", заправленным кумарином, весьма наслаждались многие молодые боннские доценты".

Перкин (Perkin) осуществил синтез кумарина, нагревая салициловый альдегид с уксуснокислым натрием и уксусным ангидридом:

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\CHO\end{cases} + \begin{matrix}CO \cdot OH\\|\\CH_3\end{matrix} = C_6H_4\begin{cases}O - CO\\ \quad\ \ |\\CH{=}CH\end{cases} + 2H_2O.$$

О синтезе коричного масла, или коричного альдегида, мы уже упоминали. Окисляясь, коричный альдегид дает коричную кислоту, встречающуюся в перуанском бальзаме. Эта кислота применяется для получения искусственного индиго* (стр. 272) и в промышленном масштабе производится посредством нагревания хлористого бензилидена с уксуснокислым натрием — реакции, открытой Каро (Caro):

$$C_6H_5 \cdot CHCl_2 + CH_3 \cdot CO_2Na = C_6H_5CH = CH \cdot CO_2H + \\ + HCl + NaCl.$$

Ароматный запах ванили обусловливается ванилином, который в настоящее время получают в больших количествах

из кониферина — кристаллического соединения, содержащегося в камбии серебристой ели, канадской сосны, лиственницы и других хвойных деревьев. Как показали Гаарманн (Haarmann) и Тиманн (Tiemann), кониферин под действием эмульсина, фермента миндалей, разлагается на виноградный сахар и конифериловый алкоголь:

$$C_{16}H_{22}O_8 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{10}H_{12}O_3.$$

Последний имеет следующее строение:

$$C_6H_3\begin{cases}OH\\OCH_3\\CH{=}CH\cdot CH_2\cdot OH.\end{cases}$$

Окисляясь, конифериловый алкоголь дает ванилин, который, как показали Реймер (Reimer) и Тиманн, можно получить также из пирокатехина или ортодиоксибензола, $C_6H_4(OH)_2$, кристаллического тела, впервые обнаруженного среди продуктов сухой перегонки катеху и содержащегося также в осенних листьях некоторых растений. Моноэтиловый эфир пирокатехина был получен искусственно сплавлением фенол-орто-сульфоновой кислоты с едким кали и нагреванием с подсчитанным количеством иодистого метила и щелочи. При нагревании с хлороформом и едким натром он дает ванилин:

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\OCH_3\end{cases} + CHCl_3 + 3NaOH =$$

$$= C_6H_3\begin{cases}OH\\OCH_3\\CHO\end{cases} + 3NaCl + 2H_2O.$$

Для получения ванилина из деревьев последние срубаются, очищаются от коры, а затем с них соскабливается камбиальный слой. Полученная из него жидкая масса нагревается до кипения, фильтруется и выпаривается до одной пятой. При отстаивании из нее выкристаллизовывается кониферин, который затем окисляется раствором двухромокислого калия в разведенной серной кислоте.

При нагревании пирокатехина с хлороформом и едким натром он превращается в протокатеховый альдегид, который под действием иодистого метилена и едкого кали превращается в метиленовый эфир, или пиперонал:

$$C_6H_3\begin{cases}OH\\OH\\CHO\end{cases} + CH_2J_2 + 2KOH =$$

$$= C_6H_3\begin{cases}O\diagdown\\ \quad\; CH_2\\O\diagup\\CHO\end{cases} + 2KJ + 2H_2O.$$

Это соединение образует кристаллы, обладающие приятным ароматом цветов гелиотропа, а потому оно применяется в парфюмерии.

Ваниллон, род мягкой ванили, привозимой из Вест-Индии, имеет тот же запах и применяется для приготовления гелиотропной эссенции. Гаарманн и Тиманн нашли, что он не содержит пиперонала, но заключает в себе ванилин и другое вещество, представляющее собою повидимому масло горьких миндалей, которое парфюмеры обычно прибавляют в небольшом количестве к алкогольному экстракту ваниллона. При смешении бензальдегида с алкогольным раствором ванилина в течение некоторого времени еще можно легко различать запах того и другого соединения, но по истечении месяца смесь приобретает запах гелиотропа.

Получение красивых анилиновых красок основано также на синтетических процессах.

Первый анилиновый краситель, производившийся в широком масштабе, была краска цвета мальвы, полученная Перкином в 1856 г. окислением продажного анилина хромовой кислотой. Применением других окислителей впоследствии получили подобным же образом фуксин.

Строение анилиновых красок было выяснено в 1878 г. Э. и О. Фишерами. Они доказали, что эти краски являются производными углеводорода трифенилметана, впервые полученного Кекуле при обработке бромбензола C_6H_5Br амаль-

гамой натрия и при нагревании полученной при этом фенилртути с хлористым бензилиденом:

$$C_6H_5 \cdot CHCl_2 + Hg\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} = C_6H_5CH\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} + HgCl_2.$$

Если окислить трифенилметан хромовой кислотой, то образуется третичный алкоголь трифенилкарбинол $(C_6H_5)_3C \cdot OH$, а если в бензольном ядре последнего водород заместить основными группами, например NH_2, $N(CH_3)_2$ и $N(C_6H_5)_2$, то мы получим основания, которые, хотя сами и не окрашены, тем не менее дают окрашенные соли, так называемые анилиновые краски. Примерами таких оснований являются следующие соединения:

розанилиновое основание

$$HO \cdot C\begin{matrix} C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2 \\ C_6H_4 \cdot NH_2 \\ C_6H_4 \cdot NH_2 \end{matrix}$$

основание малахитовой зелени

$$HO \cdot C\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \end{matrix}$$

основание анилиновой синей

$$HO \cdot C\begin{matrix} C_6H_3(CH_3) \cdot NH(C_6H_5) \\ C_6H_4 \cdot NH(C_6H_5) \\ C_6H_4 \cdot NH(C_6H_5) \end{matrix}$$

Эти основания соединяются с кислотами, образуя соли. Так, бесцветное розанилиновое основание, соединяясь с хлористоводородной кислотой, дает краситель фуксин*:

$$HO \cdot C\begin{matrix} C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2 \\ C_6H_4 \cdot NH_2 \\ C_6H_4 \cdot NH_2 \end{matrix} + HCl =$$

$$= C\begin{matrix} C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2 \\ C_6H_4 \cdot NH_2 \\ C_6H_4 \cdot NH \cdot HCl \end{matrix} + H_2O.$$

(В последней формуле атом C соединён чертой с группой NH · HCl.)

Образование фуксина из продажного анилина объясняется тем обстоятельством, что производившийся на первых порах анилин был нечистый и состоял из трех веществ: анилина, ортотолуидина и паратолуидина. При их окислении имела место следующая реакция:

$$\underset{\text{анилин}}{C_6H_5\cdot NH_2} + \underset{\text{ортотолуидин}}{C_6H_4\begin{cases}CH_3\\NH_2\end{cases}} + \underset{\text{паратолуидин}}{C_6H_4\begin{cases}NH_2\\CH_3\end{cases}} + 3O =$$

$$= HO\cdot C\begin{cases}C_6H_3(CH_3)\cdot NH_2\\C_6H_4\cdot NH_2\\C_6H_4\cdot NH_2\end{cases} + 2H_2O.$$

Если в бензольном ядре трифенилкарбинола водород замещается гидроксилом, то получаются феноловые вещества, которые, соединяясь со щелочами, образуют окрашенные соли. Примерами таких веществ являются *:

аурин

$$C\begin{cases}C_6H_4\cdot OH\\C_6H_4\cdot OH\\C_6H_4\cdot O\end{cases}$$ (C и O связаны)

флюоресцеин

$$C\begin{cases}C_6H_3\cdot OH\\ \quad\; >O\\C_6H_3\cdot OH\\C_6H_4\cdot CO\end{cases}$$ (C и CO связаны через O)

Термин „анилиновые красители“ обнимает собою множество других классов ароматических соединений, полученных синтетически. В настоящее время искусственные красители исчисляются сотнями, и нет возможности входить здесь в перечисление даже отдельных классов этих соединений. Тем не менее следует упомянуть об одной реакции, которая сыграла большую роль в получении красящих веществ и кроме того представляет значительный теоретический интерес. Это — так называемая „диазо-реакция“, открытая в 1858 г. Петром Гриссом. Она заключается в действии азотистой кислоты на первичные аминосоединения главным образом

ароматического ряда. Таким образом анилин превращается в диазобензол:

хлористоводородный анилин хлористый диазобензол

$$C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl + HNO_2 = C_6H_5 - N = N - Cl + 2H_2O.$$

Диазобензол представляет собою очень непрочное вещество, но он легко соединяется с фенолами и ароматическими основаниями, образуя устойчивые производные, соли которых обладают красящими свойствами.

Мы могли бы число этих примеров значительно увеличить. В заключение изложим историю синтеза маренового красителя и индиго.

Корень марены (Rubia tinctorum) и других видов Rubia применялся в Египте и Индии для крашения и ситцепечатания с незапамятных времен, причем употреблявшиеся для этого методы претерпели лишь незначительные изменения. Плиний говорит: „В Египте замечательно раскрашивают и одежды, для чего белую материю предварительно пропитывают не красками, но поглощающими краску составами. При этом на материи ничего не выявляется, но вскоре после погружения в котел с кипящей краской она оттуда вынимается раскрашенной. Удивительно, что хотя в котле краска одна, одежды приобретают тот или иной цвет в зависимости от свойств состава. После этого краску смыть нельзя. В котле краски не смешиваются; там, где запечатлелся рисунок, он при кипячении выйдет одного цвета. От кипячения одежды становятся более прочными“[1].

Этим способом окрашены ткани, в которые завернуты мумии.

Уже в древности разведение марены существовало на Востоке и в Италии. В Голландии оно началось в шестнадцатом, а в Эльзасе в семнадцатом столетиях. Наилучшей считалась Авиньонская марена, которая была завезена туда в 1762 г. армянами, принесшими с собой зерна этого растения со своей родины.

В восемнадцатом столетии было открыто замечательное свойство маренового корня, которое привлекало к нему все-

[1] Nat. Hist., Lib. XXXV, cap. XLII.

общее внимание. Об этом рассказывают Бекманн (Beckmann) и Банкрофт (Bancroft). „Замечательное свойство марены окрашивать кости, но не мягкие части тех животных, к пище которых она была примешана, — говорит Банкрофт,— кажется было замечено еще в шестнадцатом столетии, но о нем совершенно забыли до тех пор, пока его вновь не обнаружил хирург Джон Бельчир (Belchier). Около 1736 г. ему случайно пришлось обедать в Сорри с ситцепечатником. При этом он, к большому удивлению, заметил, что кости свинины, составлявшей часть обеда, были красные. На вопрос о причине этого явления ему ответили, что свинья, из мяса которой было приготовлено блюдо, кормилась отрубями, применявшимися до этого в одной из операций ситцепечатания, а потому пропиталась красящим веществом маренового корня. Прибавляя немного порошка маренового корня к пище домашних птиц, Бельчир затем установил, что и в этом случае кости животных приобретали красный цвет. Отчет о своих наблюдениях и опытах он представил Королевскому обществу“[1].

Мареновый корень содержит несколько красящих веществ, важнейшее из них открыли в 1826 г. Колен и Робик, назвавшие это вещество ализарином (происходит от alizari — восточного названия марены). Литтре (Littré) в своем словаре говорит: „Испанское alizari от арабского asara, означающего выжатый сок некоторого растения“. Мой коллега Теодорес (Theodores) сообщил мне, что слово ализарин происходит от azara — давить или выжимать.

Формула ализарина долгое время оставалась под сомнением, несмотря на то, что это вещество анализировали несколько выдающихся химиков. Э. Шунк (E. Schunck) на основании своих анализов вычислил формулу $C_{14}H_{10}O_4$; в 1848 г. он нашел, что при окислении ализарин давал ализаровую кислоту. Жерар указывал, что она по всей вероятности тождественна с фталевой кислотой $C_8H_6O_4$, полученной Лораном при окислении нафталина $C_{10}H_8$. Этот взгляд был

[1] Bancroft, Philosophy of Permanent Colours, II, 232; Beckmann, History of Inventions, II, 111; Phil. Frans. Abridged. VIII, 79 and 83.

подкреплен в 1850 г. Штреккером и Вольфом (Wolff), определившим для ализарина формулу $C_{10}H_6O_3$, которая была всеми принята, хотя в 1852 г. Шунк выставил новое доказательство правильности своей формулы.

Штреккер и Вольф пытались превратить в ализарин нафталин, но безуспешно. Впоследствии некоторым химикам удалось превратить этот углеводород в соединение, обладавшее вышенаписанной формулой, но оказалось, что оно совершенно отлично от ализарина и считалось его изомéром.

Штреккер продолжал свои исследования и в 1866 г. пришел к заключению, что ализарин имеет формулу $C_{14}H_8O_4$; однако данных своего анализа он до открытия в 1868 г. синтеза ализарина Гребе (Gräbe) и Либерманном не опубликовывал.

В 1866 г. Байер нашел, что фенол C_6H_6O теряет свой кислород и превращается в бензол, если его пары пропускать над раскаленной цинковой пылью, и что соединения, сходные с фенолом, могут быть таким образом восстановлены до соответствующих углеводородов. Гребе и Либерманн, применяя подобную реакцию к ализарину, получили антрацен $C_{14}H_{10}$, найденный Дюма и Лораном в каменноугольном дегте и исследованный Фриче (Fritzsche) и Андерсоном (Anderson). Таким образом формула Шунка как будто подтверждалась, но до опубликования Штреккером результатов своего анализа Гребе и Либерманн, отчасти из теоретических соображений, а отчасти из сравнения всех опубликованных анализов, принимали формулу $C_{14}H_8O_4$. Они нашли, что анализы, сделанные с наиболее чистым возогнанным красящим веществом, давали числа, более всего соответствующие этой формуле, с которой согласовывались и более ранние определения Робика, принявшего более сложную формулу, так как правильный атомный вес углерода в то время еще не был известен. То, что Шунк нашел содержание водорода несколько большим, легко объясняется, так как в прежних методах анализа влажность не могла быть полностью исключена.

Но как можно превратить ализарин в углеводород, который содержит в молекуле двумя атомами водорода больше, чем ализарин? Объяснение не составляет труда: цинковая

пыль содержит всегда некоторое количество гидроокиси цинка, а потому ализарин превращается в антрацен по следующему уравнению:

$$C_{14}H_8O_4 + 5Zn + Zn(OH)_2 = C_{14}H_{10} + 6ZnO.$$

Доказав, что ализарин является производным антрацена, Гребе и Либерманн направили свои усилия к тому, чтобы получить его из этого углеводорода.

Еще Лоран нашел, что антрацен превращается при окислении в „антраценузу" $C_{14}H_8O_2$, которая была тщательно исследована Андерсоном, назвавшим ее оксантраценом. Это тело представляет собою весьма устойчивое соединение и лишь с трудом подвергается воздействию окислителей, так легко разрушающих ализарин. Последний содержит двумя атомами кислорода больше, чем оксантрацен, или антрахинон (как его назвали Гребе и Либерманн), и из его поведения было очевидно, что эти кислородные атомы находятся в ализарине в виде гидроксилов. Поэтому Гребе и Либерманн нагревали антрацен с таким количеством брома, которого было достаточно для образования дибромантрахинона; последний они затем сплавляли с едким кали и получали ализарин:

$$C_{10}H_6Br_2O_2 + 2KOH = C_{10}H_6(OH)_2O_2 + 2KBr.$$

Таким образом впервые искусственно было получено красящее вещество, которое до тех пор создавалось только растениями.

К тому же это был полный синтез, так как Лимприхт до этого нашел, что антрацен образуется, если хлористый бензил нагревать с водой до 180°:

$$4C_6H_5 \cdot CH_2Cl = C_{14}H_{10} + C_{14}H_{14} + 4HCl.$$

Во втором углеводороде, получающемся в этой реакции, Ван-Дорп (Van-Dorp) впоследствии признал бензилтолуол, полученный Цинке при замещении в толуоле одного атома водорода, бензилом.

Ван-Дорп нашел, что если пары бензилтолуола пропускать через нагретую докрасна трубку, то он превращается в антрацен:

```
  CH    CH2   CH                 CH  CH  CH
HC   C     C     CH            HC   C   C   CH
                         =                        + 2H2
HC   CH    C     CH            HC   C   C   CH
  CH    CH3   CH                 CH  CH  CH
```

Что строение антрацена выражается написанной формулой, это с тех пор было доказано рядом других синтезов. Якобсон и Уайт (White) получили антрацен, действуя натрием на бромистый ортобромбензил $C_6H_4Br \cdot CH_2Br$, а Аншютц показал, что антрацен образуется при нагревании смеси четырехбромистого ацетилена с бензолом в присутствии бромистого алюминия;

```
          BrCHBr                      CH
            |                       /  |  \
C6H6 +      |      + C6H6 = C6H4<      |    >C6H4 + 4HBr.
            |                       \  |  /
          BrCHBr                      CH
```

Антрахинон получается не только при окислении антрацена, но и, как показали Бэр (Behr) и Ван-Дорп, при окислении бензилтолуола в бензоилбензойную кислоту

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OH$$

и нагревании последней с пятихлористым фосфором, поглощающим воду. Поэтому антрахинон имеет следующее строение:

```
   CH  CO  CH
HC   C    C   CH

HC   C    C   CH
   CH  CO  CH
```

Оно доказывается и тем, что антрахинон при сплавлении его с едким кали разлагается на две молекулы бензойной кислоты:

```
        CO
      /    \
C6H4<        >C6H4 + 2HOK = 2C6H5 · CO · OK.
      \    /
        CO
```

Но наиболее замечательным фактом в истории ализарина является то обстоятельство, что успешными оказались первые попытки Гребе и Либерманна и что они получили именно ализарин, а не какой-нибудь из его девяти изомеров, которые не имеют никакого значения как красители.

Очевидно, что красящие свойства ализарина тесно связаны с его строением. Среди двузамещенных продуктов бензола наиболее интенсивной окраской обладают орто-соединения. Байер и Каро показали, что таким соединением является и ализарин; они получили его, нагревая ортодиоксибензол, или пирокатехин, с фталевой и серной кислотами:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO\cdot OH \\ CO\cdot OH \end{matrix}\right. + C_6H_4\left\langle\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right. =$$

$$= C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right\rangle C_6H_2\left\langle\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right. + 2H_2O.$$

Однако это еще не решает вопроса, как показывает следующая диаграмма:

1 2 3 4

Из нее видно, что возможны два орто-соединения, соответствующие положению гидроксилов в 1 : 2 или 2 : 3. При нагревании фенола с фталевой и серной кислотами получаются два монооксиантрахинона; в одном из них гидроксил должен находиться в положении 1, а в другом — в положении 2. Байер и Каро нашли, что оба они дают ализарин, если в них заместить гидроксилом другой атом водорода. Поэтому в ализарине гидроксилы занимают положение 1 : 2. К подобному же заключению Байер и Каро пришли, получив парадиоксиантрахинон из гидрохинона, который поэтому называется хинизарин и в котором гидроксилы занимают поло-

жения 1:4. Если теперь в этом соединении или в ализарине заместить гидроксилом еще один атом водорода, то образуется один и тот же триоксиантрахинон. Он также содержится в марене и был назван пурпурином; его гидроксилы должны находиться в положениях 1:3:4=1:2:4. В марене содержится и другой изомер ализарина, названный пурпуроксантином; он тоже дает пурпурин в результате вышеуказанной реакции и следовательно является 1:3=2:4-соединением. Наконец было обнаружено, что при нагревании пирокатехина с фталевой и серной кислотами вместе с ализарином получается второе орто-соединение, но, подобно другим изомерам, оно не представляет никакой ценности как красящее вещество.

Метод Гребе и Либерманна не может применяться для получения ализарина в промышленном масштабе. Но совместно с Каро эти химики изобрели другой процесс, одновременно найденный и Перкином. Как мы уже упоминали, превращение бензола в фенол осуществляется растворением его в серной кислоте и последующим сплавлением полученной таким образом бензолсульфоновой кислоты с едким кали или натром. Было найдено, что этим же приемом можно получить и ализарин, нагревая атрахинон с серной кислотой и сплавляя образовавшееся вещество с содой. Вместе с тем были получены другие оксиантрахиноны и в том числе два изомера пурпурина; один из них, названный антрапурпурином, оказался столь же ценным красящим веществом, как и ализарин, давая даже более яркий оттенок, чем последний.

Образование этого соединения можно было бы объяснить, допустив, что антрахинон под действием серной кислоты превращается в дисульфоновую $C_{14}H_6(SO_3H)_2O_2$ и в трисульфоновую $C_{14}H_5(SO_3H)_3O_2$ кислоты, причем первая дает ализарин, а вторая — антрапурпурин.

Однако скоро было найдено, что это не так, но что здесь имеет место образование кислот моносульфоновой и дисульфоновой, и что только первая из них дает ализарин, превращаясь сначала в 2-монооксиантрахинон:

$$C_{14}H_7(SO_3Na)O_2 + 2NaOH = C_{14}H_7(ONa)O_2 + SO_3Na_2 + H_2O.$$

При повышении температуры монооксисоединение окисляется в ализарин либо кислородом воздуха, либо в его отсутствии едким натром, причем это сопровождается выделением водорода:

$$C_{14}H_7(ONa)O_2 + HONa = C_{14}H_6(ONa)_2O_2 + H_2.$$

Этим же способом из дисульфоновой кислоты мы получаем два изомера ализарина, которые затем окисляются в антрапурпурин и изомерный флавопурпурин.

Выделяющийся при этом водород оказывает восстановительное действие, благодаря чему часть дисульфоновой кислоты может превращаться в моносульфоновую кислоту, которая либо дает ализарин, либо снова восстанавливается в антрахинон. Чтобы избежать этого действия, смесь нагревалась на горизонтальном листе, и таким образом большая поверхность подвергалась действию воздуха. Однако было найдено, что процесс лучше протекает в закрытых сосудах, если добавлять небольшое количество хлорноватокислого кали в качестве окислителя.

При опубликовании своего открытия Гребе и Либерманн писали: „Не было бы надобности доказывать важность нашего открытия для мареновой промышленности, если бы можно было выполнить его технически успешно. Огромное потребление марены, большие пространства плодородной почвы, занятые для ее разведения, ясно показывают значение, которое получила бы новая отрасль промышленности, основанная на искусственном получении ализарина из составных частей каменноугольного дегтя".

Открытие Гребе и Либерманна произвело полный переворот в ситцепечатании, в крашении и в производстве мареновых препаратов гораздо скорее, чем ожидали. В настоящее время марена находит лишь весьма ограниченное применение при крашении шерсти. Двадцать лет тому назад годичный сбор марены составлял около 500 тыс. *т*, из которых половина приходилась на Францию; но уже десять лет тому назад весь экспорт из Авиньона составлял 500 *т*. Когда друг автора, посетивший несколько лет тому назад этот интересный старый город, попросил показать ему плантации марены,

то он получил в ответ: „Она больше не растет, так как ее производят машинами“.

Открытие искусственного ализарина отразилось не только на земледелии, но еще большее влияние оно оказало на производство каменноугольного дегтя, каустической соды и хлорноватокислого калия; что касается трехокиси серы, применяемой для получения сульфоновой кислоты, то ее производство открыло совершенно новую отрасль химической промышленности.

Гофман в своем отчете по поводу выставки 1862 г. писал „Англия несомненно скоро станет самой крупной страной в мире по производству красителей. Более того, благодаря удивительнейшим переворотам она может в скором времени послать свои синие каменноугольные продукты на родину индиго — Индию; свою малиновую краску из перегнанного дегтя в кошенильпроизводящую Мексику, а свои искусственные заменители кверцитрона и сафлора в Китай, Японию и другие страны, откуда эти вещества теперь вывозятся“.

Это было как раз после открытия анилиновых красителей. Тогда Гофман не мог подозревать, что Германия окажется на первом месте в красочной промышленности. Он далее цитирует из отчета Менье[1] (Menier), что несмотря на чрезвычайно высокие цены, по которым продаются анилиновые красители, новая промышленность уже оказала весьма понижающее влияние на цену кошениля, сафрана и желтого шерстяного красителя. Гватемала, главным источником государственных доходов которой был кошениль, уже обсуждала средства для замены его другими статьями дохода.

В данный момент в таком же положении находятся Канарские острова: успехи красочной промышленности заменили кошениль красителем, который закрепляется значительно легче, чем кошениль, а потому цена на щавелевую кислоту, широко применяющуюся при красном и желтом крашении, также значительно упала.

Выше мы упоминали, что наряду с ализарином марена содержит пурпурин, цвет которого имеет несколько иной отте-

---

[1] Moniteur scientifique, 15 sept. 1862.

нок, чем цвет ализарина. В настоящее время он получается из последнего путем растворения его в серной кислоте и нагревания раствора с мышьяковой кислотой, в результате чего один атом водорода замещается гидроксилом. Пурпурин, антрапурпурин и флавопурпурин представляют собою настоящие красящие вещества, так как из трех содержащихся в них гидроксилов два занимают положение 1 : 2; пурпуроксантин же (1 : 3) не обладает красящими свойствами, но приобретает их, если в нем атом водорода заместить карбоксилом, так что образуется пурпуроксантинкарбоновая кислота $C_{14}H_5(OH)_2O_2 \cdot \cdot (CO_2H)$. Это вещество встречается как в обыкновенной марене, так и в индийской (Rubia munjista), которая содержит также пурпурин и пурпуринкарбоновую кислоту. Последняя найдена и в европейской марене.

Другое растение, применяющееся в Индии для крашения, так называемый „ал" (Morinda citrifolia), содержит мориндин $C_{14}H_4(CH_3)(OH)_3O_2$, представляющий собою производное метилантрацена. Подобным же производным является также хризофан или хризофановая кислота $C_{14}H_5CH_3(OH)_2O_2$, встречающаяся в корне лекарственного ревеня и в кассии, но не обладающая красящими свойствами. Хризофан легко получается из хризаробина $C_{30}H_{26}O_7$, активной составной части Pò de Bania или порошка Araroba, представляющего собою сердцевинное вещество стебля и ветвей растения Andira Araroba. Это вещество долгое время применялось в Бразилии при кожных болезнях. Оно было ввезено португальцами в Гоа и отсюда получило название „порошок гоа". Вместо того чтобы применять его в качестве лекарства, из него извлекали хризаробин и употребляли его при сифилитических и паразитических поражениях кожи.

Либерманн показал, что щелочный раствор хризаробина поглощает из воздуха кислород и образует хризофановую кислоту:

$$\left.\begin{matrix} C_{14}H_7(CH_3)(OH)_3 \\ C_{14}H_7(CH_3)(OH)_3 \end{matrix}\right\rangle O + 4O = 2C_{14}H_5(CH_3)(OH)_2O_2 + 3H_2O.$$

Он нашел, что этим обусловливаются лечебные свойства хризаробина. Так как хризаробин представляет собою продукт

восстановления хризофановой кислоты, а ализарин под действием цинковой пыли и аммиака дает вещество, сходное с хризаробином, то отсюда Либерманн заключил, что полученный таким образом „антраробин" должен обладать подобными же целебными свойствами. Это вполне подтвердилось, и антраробин предпочитают хризаробину, так как он не дает воспаления кожи. Изомеры ализарина и триоксиантрахиноны тоже дают „антраробины", обладающие таким же терапевтическим действием[1].

---

[1] Ber. deutsch. Chem. Ges., **21**, 474.

XII

Синтез индиго. Синее индиго. Индиго-рубин. Проблемы, стоящие на очереди. Заключение.

Вторым блестящим открытием был синтез индиго, индийской краски, получающейся из некоторых видов индигоферы и других растений. Упоминание об индиго мы находим у Диоскорида и Плиния. Последний говорит:

„Поэтому большое значение имеет индиго. Из Индии доставляется тростник с прилипшей в виде пены тиной. При растирании она чернеет, а при разведении в воде дает удивительный пурпурный и темносиний цвет. Другой вид индиго — это пурпурная пена, всплывающая в котлах пурпурных мастерских. При подделке настоящим индиго пропитывают голубиный помет, или селинузский мел, или же подкрашивают их вайдой. Испытывается углем: если без примеси, то дает великолепное пурпурное пламя, а пока дымит, пахнет морем“.

Древние применяли индиго только в качестве пигмента, так как они не знали, как получить его в растворе. Индиго было хорошо известно арабам, но в Европе с ним познакомились и оценили его лишь после открытия морского пути в Индию. В последней стране, а также в Египте индиго применялось для целей крашения уже в очень ранний период. Египетские мумии часто обматывались лентами, окрашенными индиго. В Европе крашение в синий цвет производилось вайдой (Isatis tinctoria), которая также принадлежит к растениям, дающим индиго. О вайде упоминает Диоскорид, а Плиний сообщает, что она применялась для крашения шерсти галлами, жены и дочери которых раскрашивали также этой краской свои тела перед тем, как выступать обнаженными на священных празднествах. Цезарь говорит то же самое о бриттах, которые раскрашивали себя для того, чтобы казаться более свирепыми в битвах.

Во Франции и в Германии разведение вайды существовало уже в шестом веке. Чтобы сделать это растение пригодным для целей крашения, его предварительно подвергали брожению, что сопровождалось выделением больших количеств аммиака. Запах последнего настолько беспокоил королеву Елизавету, что она, как говорит Юм в своей истории, особым эдиктом запретила разведение вайды.

Внедрение индиго встретило такое сильное противодействие со стороны многочисленных плантаторов вайды, что его применение было запрещено в Англии, Германии и Франции. Французский король Генрих IV зашел так далеко, что издал эдикт, карающий смертью всякого, кто употреблял это вредное снадобье, названное „дьявольским корнем".

Первые германские авторы, жаловавшиеся на то, что вайда вытесняется индиго, сваливали всю вину на голландцев.

Сетуя на то, что фабрики не процветают, а наоборот, прекращают работу, Бехер говорит: „Таким образом, мы отдаем наше золото голландцам ради ничего не стоящей краски индиго, а что разведение вайды в Тюрингии клонится к упадку — это нас не беспокоит".

Тем не менее, несмотря на все противодействие и эдикты, индиго скоро вытеснило туземные красящие вещества и заняло их место.

Если индиго осторожно нагревать, то красящее вещество улетучивается в виде пурпурного пара, как говорит Плиний, и конденсируется в виде синих кристаллов. Подобным путем оно было впервые получено в чистом виде О'Бриеном (O'Brien), который писал: „Любопытно, что индиго можно возгонять и этим получить его „цвет", наподобие цинкового серного и т. д. В небольшом масштабе опыт можно произвести в обыкновенной фляжке, держа ее над огнем и лишь защитив от непосредственного соприкосновения с ним"[1]. Приготовленное таким образом чистое синее индиго, или индиготин, было проанализировано Вальтером Крумом (Walter Crum) и Лораном, установившими для него формулу C_8H_5NO, которая по теоретическим соображениям была впоследствии изменена

[1] A treatise on Calico Printing, Ислингтон (1792).

в $C_{16}H_{10}N_2O_2$. Что эта формула действительно представляет собою молекулярную формулу индиготина, это было затем доказано Сомаруга (Sommaruga), определившим его молекулярный вес.

Перегоняя индиго с каустической содой, Фриче в 1840 г. получил маслянистое основание, названное им анилином C_6H_7N, так как под названием anil (по-арабски, синий; санскритское nîla, темносиний; nılâ, растение индиго) индиго было впервые завезено в Европу португальцами[1].

При кипячении индиго с каустической содой и черной окисью марганца Фриче в следующем году получил антраниловую кислоту, которая впоследствии оказалась орто-аминобензойной кислотой $C_6H_4(NH_2)CO_2H$ и которая, как это заметил Фриче, разлагается при нагревании на двуокись углерода и анилин. Почти в то же время и независимо друг от друга Лоран и Эрдман (Erdmann) исследовали продукты, получающиеся при окислении индиго.

Они получили изатин $C_8H_5NO_2$, представляющий собою красновато-бурые кристаллы, но не являющийся красящим веществом. Дальнейшее исследование этого вещества привело к очень интересным открытиям, например к открытию замещенных анилинов (стр. 87), но эти открытия, как не относящиеся к нашему предмету, мы должны пропустить и перейти к 1865 г., когда Байер и Кноп (Knop) обнаружили, что изатин при обработке его натриевой амальгамой и водой восстанавливается в диоксиндол $C_8H_7NO_2$. Последний представляет собою желтые иголочки и снова реагирует с водородом в кислом растворе, образуя оксиндол C_8H_7NO, кристаллизирующийся в виде бесцветных игл.

Если пары оксиндола пропускать над раскаленной докрасна цинковой пылью, то он восстанавливается, превращаясь в индол C_8H_7N, образующий бесцветные кристаллы. Как показали Ненцкий и Кюне (Kühne), индол образуется также в процессе желудочного пищеварения и содержится в испражнениях, сообщая им характерный запах.

[1] Мой коллега Теодорес сообщил мне, что название реки Нила имеет то же происхождение, и один из его притоков до сих пор носит название Голубой Нил.

Байер и Эммерлинг нашли в 1869 г., что индол образуется также, когда коричная кислота превращается (стр. 253) действием азотной кислоты в ортонитрокоричную кислоту, а последняя нагревается с железной набивкой и едким кали:

$$C_8H_6(NO_2)CO_2H = C_8H_7N + CO_2 + O_2.$$

Из теоретических соображений они удвоили формулу индола и нашли в следующем году, что при нагревании изатина со смесью треххлористого фосфора, хлористого ацетила и фосфора от 75 до 80° получался зеленый раствор, из которого, если вылить его в воду и дать отстояться, осаждался синий порошок, состоявший из индиготина и другого соединения, которое, по всей вероятности, было его изомером и которому они дали название индигопурпурин.

Уже давно было известно, что синее индиго иногда осаждается в моче. В 1870 г. Яффе (Jaffé) нашел, что это происходит после впрыскивания под кожу индола. Ненцкий в 1875 г. подтвердил это и установил, что под действием озонированного воздуха на взвешенный в воде индол небольшое количество последнего превращается в индиго, большая же часть подвергается дальнейшему окислению.

Таким образом был осуществлен синтез индиго, но строение его все еще оставалось невыясненным, и до тех пор, пока это не было сделано, а также пока не были установлены молекулярные формулы его производных, более простые методы синтеза индиго не могли быть найдены.

В 1876 г. Ненцкий определил плотность пара индола и нашел, что она соответствует простой формуле C_8H_7N. Год спустя Байер и Каро установили, что индол получается при пропускании через нагретую докрасна трубку паров этиланилина:

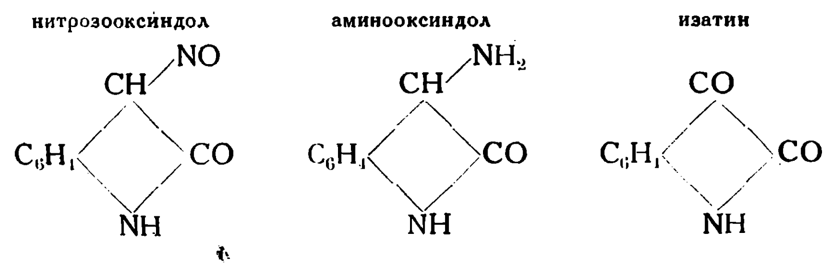
$$C_6H_5{-}N\begin{cases}H\\CH_2\cdot CH_3\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}CH_2\\N\end{cases}CH + 2H_2.$$

В следующем году Байер получил оксиндол из фенилуксусной кислоты $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO_2H$, которая легко получается

синтетически, так как ее нитрил образуется при нагревании хлористого бензила с цианистым калием. Под действием азотной кислоты нитрил превращается в ортонитрофенилуксусную кислоту $C_6H_4(NO_2) \cdot CH_2 \cdot COOH$, которая при восстановлении дает ортоамидофенилуксусную кислоту; последняя же, подобно другим орто-соединениям, легко теряет элементы воды и образует ангидрид, тождественный оксиндолу:

$$C_6H_4\begin{cases} CH_2 \cdot CO \cdot OH \\ NH_2 \end{cases} = C_6H_4\begin{cases} CH_2 \\ \quad\quad CO \\ NH \end{cases} + H_2O.$$

Байер и Кноп показали, что под действием азотистой кислоты оксиндол превращается в нитрозооксиндол, который можно восстановить в аминооксиндол, а последний окислением превратить в изатин. Поэтому Байер изображал строение этих тел следующим образом:



Правильность последней формулы, которую предлагал для изатина Кольбе еще в 1869 г., была доказана Клайзеном (Claisen) и Шедвеллом (Shadwell). При обработке ортонитробензойной кислоты пятихлористым фосфором мы получаем хлористый ортонитробензоил $C_6H_4\,(NO_2) \cdot CO \cdot Cl$, который при нагревании с цианистым серебром превращается в нитрил $C_6H_4\,(NO_2) \cdot CO \cdot CN$, последний же под действием едкого кали дает ортонитрофенилглиоксиловую кислоту $C_6H_4\,(NO_2) \cdot CO \cdot CO \cdot OH$. При ее восстановлении образуется аминокислота, которая легко расщепляется на воду и ангидрид, представляющий собою изатин:

$$C_6H_4\begin{cases} CO \cdot CO \cdot OH \\ NH_2 \end{cases} = C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ NH \end{matrix} \right\rangle CO + H_2O.$$

Из изатина можно получить смесь индиготина и индигопурпурина. Для выяснения той реакции, которая при этом имеет место, Байер обрабатывал изатин одним пятихлористым фосфором и получал хлористый изатин C_8H_4ClNO, который под действием водорода в момент выделения восстанавливался, превращаясь в индиготин.

Чтобы еще глубже проникнуть в строение изатина, Байер возвращался к ортонитрокоричной кислоте

$$C_6H_4(NO_2)CH:CH \cdot CO_2H$$

и соединял ее с бромом, образуя нитрофенилдибромпропионовую кислоту $C_6H_4(NO_2)CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$, которая под действием соды превращается в нитрофенилпропиоловую кислоту $C_6H_4(NO_2)C \vdots C \cdot CO_2H$. При нагревании щелочного раствора этого соединения с восстановителем образуется большое количество синего индиго, между тем как при растворении кислоты в серной кислоте она превращается в изомерную изатогеновую кислоту:

$$C_6H_4\begin{cases} C \equiv C \cdot CO_2H \\ NO_2 \end{cases} = C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ N \end{matrix} \right\rangle C - CO_2H, \quad N - O - C$$

Так как вода разлагает последнее соединение на двуокись углерода и изатин, то на основании этой реакции мы должны приписать изатину следующее строение:

$$C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CO\\ N\end{smallmatrix}\rangle C-CO\cdot OH\ (N-O-C) = C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CO\\ N\end{smallmatrix}\rangle COH + CO_2.$$

Это строение изатина Байер подтвердил и другими реакциями; кроме того он доказал, что строение индола и нитрозооксиндола, или изатоксима, отличается от строения, которое было приведено выше:

индол изатоксим

$$C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CH\\ NH\end{smallmatrix}\rangle CH \qquad C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}C{=}N\cdot OH\\ N\end{smallmatrix}\rangle C-OH$$

Несмотря на то, что изатогеновая кислота представляет собою весьма непрочное соединение, ее этиловый эфир может быть легко получен при действии серной кислоты на этиловый эфир нитрофенилпропиоловой кислоты. Оба соединения легко восстанавливаются в этиловый эфир индоксиловой кислоты, причем происходит новое молекулярное изменение, в результате которого псевдоиндоксиловая кислота превращается в индоксиловую кислоту:

$$C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CO\\ N\end{smallmatrix}\rangle C-CO\cdot OC_2H_5\ (N-O-C) + 4H =$$

$$= H_2O + C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CO\\ NH\end{smallmatrix}\rangle CH-CO\cdot OC_2H_5 =$$

$$=H_2O + C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C(OH) \\ \quad \\ NH \end{matrix}\right\rangle C - CO \cdot OC_2H_5.$$

Если щелочный раствор индоксиловой кислоты подвергается действию воздуха, то он поглощает кислород, причем выделяется синее индиго, а если его кипятить с водой, то он разлагается на двуокись углерода и индоксил, имеющий следующее строение:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C(OH) \\ \quad \\ N\diagdown H \end{matrix}\right\rangle CH$$

Это — маслянистая жидкость, которая была сначала получена из индоксилсерной кислоты. Индоксил содержится в моче и является источником того индиго, которое иногда в моче отлагается.

Получив индиготин из динитродифенилдиацетилена $C_6H_4(NO_2) \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot C_6H_4(NO_2)$, который под действием серной кислоты превращается в диизатоген

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO \\ \quad \\ N \end{matrix}\right\rangle C - C\left\langle\begin{matrix} CO \\ \quad \\ N \end{matrix}\right\rangle C_6H_4,$$
$$\qquad N\diagdown O - C \qquad C - O\diagup N$$

Байер этим доказал, что в индиготине все углеродные атомы соединены непосредственно.

Диизатоген легко восстанавливается в синее индиго, а так как последнее легко получается из индоксила, то, повидимому, диизатоген содержит две имидогруппы. Но так как

соединения этой группы часто претерпевают молекулярные изменения, то наличие этих групп должно быть доказано экспериментально. Соединение, обладающее таким строением, которое было приписано изатину на основании его синтеза, не существует в свободном состоянии, но известны производные этого псевдоизатина. Байер получил следующие из них:

псевдоизатоксим

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\right\rangle C{=\!=}N\cdot OH$$

этилпсевдоэтилизатоксим

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\N\\|\\C_2H_5\end{matrix}\right\rangle C{=\!=}N\cdot OC_2H_5$$

Как тот, так и другой легко восстанавливаются сернистым аммонием, причем первый дает индиготин, а второй — этилиндиготин:

$$2C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\right\rangle C{=\!=}N\cdot OH+8H=$$

$$=C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\right\rangle C{=\!=}C\left\langle\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\right\rangle C_6H_4+2NH_3+2H_2O;$$

$$2C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\N\\|\\C_2H_5\end{matrix}\right\rangle C{=\!=}N\cdot OC_2H_5+8H=$$

$$= C_6H_4 \begin{array}{c} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \\ N \\ | \\ C_2H_5 \end{array} C = C \begin{array}{c} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \\ N \\ | \\ C_2H_5 \end{array} C_6H_4 + 2NH_3 + 2HO \cdot C_2H_5.$$

Восстановление изатина в индиго имеет место при следующих реакциях:

$$C_6H_4 \begin{array}{c} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad /\!/ \\ N \end{array} C \cdot OH + PCl_5 =$$

$$= C_6H_4 \begin{array}{c} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad /\!/ \\ N \end{array} CCl + POCl_3 + HCl;$$

$$2C_6H_4 \begin{array}{c} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad /\!/ \\ N \end{array} CCl + 4H =$$

$$= C_6H_4 \begin{array}{c} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \\ NH \end{array} C = C \begin{array}{c} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \\ NH \end{array} C_6H_4 + 2HCl.$$

Синее индиго было получено синтетически и при помощи других реакций. Так например согласно Байеру и Друзену (Drewsen) оно легко образуется под действием соды на смесь ацетона и ортонитробензальдегида. Эти вещества сперва соединяются, образуя кетон, который затем разлагается на воду, уксусную кислоту и индиготин:

$$2C_6H_4\langle{}^{CHO}_{NO_2} + 2CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 =$$

$$= 2C_6H_4\langle{}^{CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3}_{NO_2} =$$

$$= C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C = C\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C_6H_4 + 2H_2O +$$

$$+ 2HO \cdot CO \cdot CH_3.$$

Другой очень простой синтез индиго был открыт Флиммом (Flimm), получившим индиго из бромацетанилина $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Br$, который легко образуется под действием бромистого бромацетила $CH_2Br \cdot COBr$ на анилин. При нагревании бромацетанилина с едким кали и растворении полученного вещества в воде получался раствор, который под влиянием воздуха быстро окрашивался в зеленый цвет, а затем осаждал индиго. Нейман подобным же образом получал индиго из фениламиноуксусной кислоты $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot \cdot CO \cdot OH$, причем образующийся при этом темнозеленый сплав содержит, по всей вероятности, белое индиго, которое вместе с изатином образуется также при сплавлении синего индиго с едким кали или, еще проще, под действием водорода в момент выделения на индиго в присутствии щелочи. Белое индиго обладает характерными особенностями фенола и согласно Байеру образуется следующим образом:

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C = C\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C_6H_4 + 2H =$$

$$= C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle CH - CH\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C_6H_4 =$$

```
            OH                  OH
            |                   |
            C                   C
           /|\                 /|\
  =C6H4 <   |   > CH — CH <    |    > C6H4.
           \|/                 \|/
            N                   N
```

Теперь это соединение может быть легко получено из фениламиноуксусной кислоты:

```
                 OH
                 |
                 CO
                /  \
        2C6H5 <      > CH2 =
                \  /
                 NH

        OH                  OH
        |                   |
        C                   C
       /|\                 /|\
=C6H4 < | > CH — CH <      |      > C6H4 + 2H2O + H2.
       \|/                 \|/
        N                   N
```

Белое индиго легко поглощает из воздуха кислород, снова превращаясь в синий индиго.

Искусственное индиго не заменило натурального, и последний все еще дешевле первого*. Свойство нитрофенилпропиоловой кислоты, заключающееся в способности ее легко восстанавливаться в синее индиго, нашло в ситцепечатании лишь ограниченное применение.

В своих первых опытах по восстановлению изатина в индиготин Байер получил, наряду с индиготином, изомерный индигопурпурин, который, как показал Шунк, является веществом, тождественным с индигорубином, постоянной, но содержащейся лишь в незначительных количествах, составной частью индиго. Шунк обнаружил образование индигопурпурина в листьях растения Polygonum tinctorium, которое

в Китае и Японии служит для добывания индиго. Он культивировал это растение в течение нескольких лет и нашел, что в молодых экземплярах не было красителя, который мог накопляться лишь после того, как листья достигали зрелой стадии своего развития. Индигорубин красит при тех же условиях, как и синее индиго, но в то время, как последнее дает только унылый темносиний цвет, индигорубин окрашивает в красивый малиновый цвет. Шунк, являющийся в этих вопросах авторитетом, полагает, что если бы можно было добывать индигорубин в больших количествах, то он был бы наиболее ценным дополнением к тем красящим веществам, какие в настоящее время применяются.

Индигорубин был впоследствии исследован Байером, который нашел, что он образуется при смешении горячих растворов индоксила и изатина и обладает, повидимому, следующим строением:

$$
\begin{array}{ccccccc}
 & CO & & & & C(OH) & \\
C_6H_4 & & C & = & C & & N \\
 & NH & & & & C_6H_4 &
\end{array}
$$

В своих „Письмах о химии“ Либих, касаясь вопроса о синтезе неорганических соединений, говорит: „Но из всех достижений неорганической химии искусственное получение *лазуревого камня* (lapis lazuri) является наиболее блестящим и убедительным. Этот минерал в том виде, в каком мы находим его в природе, приковывает к себе наше внимание благодаря его прекрасному лазурно-голубому цвету, его неизменяемости под влиянием воздуха и при нагревании, а также благодаря тому, что он доставляет нам наиболее ценную краску — ультрамарин.

„Ультрамарин был дороже золота; казалось, что создать его невозможно; при анализе тщетно искали в нем окрашенной составной части. Он оказался состоящим из кремния, алюминия, соды, серы и следов железа; никакого другого вещества, которому можно было бы приписать его окраску, не было обнаружено. И все же теперь путем простого соединения

кремния, алюминия, соды, железа и серы в подходящих установленных анализом пропорциях производят тысячи фунтов этого вещества, и этот искусственный ультрамарин даже красивее природного, несмотря на то, что за одну унцию последнего можно теперь получить много фунтов первого [1]. Можно сказать, что с получением искусственного *лазуревого камня* создание минеральных тел уже не является более научной проблемой химика".

Либих предсказывал, что подобный же период должен наступить и для органической химии. Когда Эттлинг (Ettling) в 1838 г. нашел, что салицин дает при окислении эфирное масло растения Spiracea Ulmaria, Либих писал Велеру: „Это — замечательное событие; мы еще создадим и сахар, и хинин, и мочевую кислоту"[2].

При опубликовании в том же году своих классических исследований мочевой кислоты Либих писал Велеру: „Философия химии выведет из этой работы заключение, что получение всех органических веществ в наших лабораториях, поскольку эти вещества не являются более принадлежностью какого-нибудь организма, должно рассматриваться не только как вероятное событие, но как достоверное. Сахар, салицин и морфин будут приготовлены искусственно. Правда, мы пока еще не знаем методов, при помощи которых этот результат будет достигнут, так как нам неизвестны те элементарные принципы, из которых эти методы развиваются, но мы их со временем узнаем.

„Нам нет надобности иметь дело с телами, состав которых основывается на предположениях, — мы знаем его с полной уверенностью; нам известно, в каких соотношениях они соединяются; мы знаем, что они образуются силами, которые мы в состоянии познавать" [3].

Если в настоящее время мы пока еще не в состоянии получить искусственно морфин, хинин и подобные им соеди-

[1] В настоящее время ежегодно производятся сотни тонн этого вещества, причем стоимость одного центнера ультрамарина наилучшего качества составляет лишь 3 фунта стерлингов.

[2] Переписка Либиха с Велером, 1, 124.

[3] Ann. Chem. Pharm., **26**, 242.

нения, то недалеко то время, когда синтез этих тел будет осуществлен. Когда несколько лет тому назад автор посетил один из крупнейших химических заводов в Германии и, увидев несколько вновь строящихся зданий, спросил, что это за постройки, то ему ответили: „Это — наши будущие хинные заводы“.

Если мы не можем делать хинин, то мы уже нашли ему частичный заменитель в виде антипирина; введение его в терапию уже значительно снизило цены на хинин.

Другой важной проблемой является синтез составных частей нашей пищи: сахара, растительного клея и крахмала. Эти тела родственны между собою, ибо мы можем последние два из них превратить в различного рода сахары, а их в свою очередь в растительные клеи. Что синтез сахара должен быть скоро выполнен, об этом мы уже говорили.

Но иначе обстоит дело с теми важнейшими составными частями нашей пищи, которые были названы белковыми телами. Все, что мы знаем о них, сводится к их процентному составу и к тому, что их углеродные атомы связаны между собою отчасти как в алифатических соединениях, а отчасти как в ароматических телах. Мы не знаем их молекулярных весов, причем наиболее простая формула альбумина согласно Либеркюну (Lieberkühn) есть $C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}$, а согласно Гарнаку (Harnack) — $C_{204}H_{322}N_{52}S_2O_{66}$.

Обсуждая задачи и достижения химии как науки, Кекуле[1] писал: „Гипотеза о химической валентности приводит нас к допущению, что и сравнительно большое число отдельных молекул может при помощи многовалентных атомов соединяться в *сеткообразные* (netlike) или, если так можно выразиться, в *губкообразные* комочки, образуя таким образом молекулярные образования, которые сопротивляются диффузии и которые, согласно Грахаму, называются коллоидами Эта же гипотеза естественно приводит нас, кроме того, к взгляду, уже высказанному нашим гениальным коллегой Пфлюгером, а именно, что подобные скопления молекул могут еще

[1] „Die wissenschaftliche Ziele und Leistungen der Chemie“, Rede gehalten beim Antritt des Rektorats am 18 Oktober 1877, Bonn Max Cohen und Sohn (1873).

более увеличиваться и таким образом создавать *формообразующие элементы* живых организмов. Относительно этих *массивных молекул* мы можем далее допустить, что благодаря непрерывному изменению окружения многовалентных атомов происходит непрерывное изменение связанных с ними отдельных молекул, так что целое — разумеется, с образованием электричества — находится в особого рода живом состоянии; кроме того благодаря подобным изменениям окружения многовалентных атомов там и тут могут быть в орбиту их притяжения втянуты близлежащие молекулы, а вновь образованные молекулы выброшены из него“ [1].

Высказанная здесь мысль, повидимому, равносильна утверждению, что если бы химикам удалось получить белковые тела искусственно, то эти тела находились бы в состоянии живой протоплазмы, быть может, в виде тех бесструктурных субстанций, которым Геккель дал название *монер*.

Все попытки, предпринятые с целью получения живого вещества, до сих пор были неудачны. Загадка жизни может быть разрешена только синтезом белковых соединений.

Органическая химия движется вперед гигантскими шагами. Лет пятьдесят тому назад было известно только двенадцать углеводородов, а двенадцать лет тому назад число их составляло уже около 200. В данный же момент мы знаем более 400 углеводородов, и многие из них, так же как их многочисленные производные, тщательно изучены.

Что сказал бы Гмелин сегодня? Когда он в 1827 г. писал свой „Учебник“, он просил химиков перестать делать открытия, чтобы дать ему возможность закончить работу [2].

Шестнадцать лет спустя Либих тоже опубликовал свой учебник. В предисловии к нему он писал: „Что касается полноты трактуемых вопросов, то всякий найдет здесь кое-что неполным; в данный момент совершенно невозможно дать нечто полное, так как даже день спустя после опубликования работы она перестает быть полной; каждый день приносит новое открытие“.

---

[1] Nature, **18**, 210.

[2] Когда в 1829 г. было установлено, что пиромочевая кислота и циануровая кислота тождественны, Велер писал Либиху: „Гмелин скажет: слава богу, одной кислотой меньше“.

Но несмотря на грандиозное развитие химии, более того, даже благодаря этой причине, обозрение успехов делается с каждым днем легче. Огромные главы первых учебников, трактующие о красящих веществах, горьких началах, индиферентных соединениях и других телах, которые иначе не могли быть приведены в систему и которые Жерар назвал „corps à serier“, становятся все более и более краткими и с течением времени исчезнут. Если в настоящее время такие тела открываются, то они могут представлять интерес для фармацевтической и технической химии, но пока не выяснено их строение или, по крайней мере, до тех пор, пока не будут сделаны попытки к его установлению и определению отношения открытого тела к определенной группе веществ подобные тела будут представлять лишь весьма небольшой интерес для химика-теоретика.

Мы закончим этот краткий и несовершенный очерк словами знаменитого историка химии, которому эта небольшая работа первоначально посвящалась:

„Никому не суждено надолго наслаждаться успехами науки, которые принесет будущее. Алхимики прошлых веков пытались приготовить жизненный эликсир — средство, при помощи которого человек мог бы сохранить здоровье тела и духа в течение неограниченного времени. Мы не станем обсуждать здесь вопроса о том, насколько это могло бы быть благодетельным для отдельной личности, ни также, насколько было бы полезно для науки, если бы одни и те же выдающиеся люди продолжали свои исследования неограниченное время. Труды алхимиков оказались тщетными; не в нашей власти присваивать себе опыты и результаты, которые может принести только будущее. Но в некотором смысле мы в состоянии продлить нашу жизнь назад, в прошлое, усваивая опыты тех, кто жил до нас, и знакомясь с их взглядами так, как если бы мы были их современниками. Средство для этого есть тоже эликсир жизни. Пусть же настоящая попытка содействовать достижению этой цели будет принята со снисхождением“ [1].

[1] Предисловие к книге Германа Коппа „Развитие химии в новое время“.

ПРИМЕЧАНИЯ

Общее примечание ко всему изданию. Первое краткое издание книги К. Шорлеммера появилось на английском языке в 1879 г. под названием The Rise and Development of Organic Chemistry, Manchester and London, и возникло из ряда лекций, которые были прочитаны ее автором. Эта книга нашла распространение и друзей и за пределами Англии. В 1885 г. появилось французское издание, перевод для которого был сделан другом Карла Шорлеммера Клапаредом. Название французского издания гласит: Origine et Développment de la Chimie Organique, Paris 1885. Тогда же были предприняты шаги и для осуществления немецкого издания. Но так как К. Шорлеммер считал необходимым дополнить и переработать первое издание своей книги, а для этого требовалось время, то переработанное и значительно расширенное немецкое издание появилось лишь в 1889 г. под названием: Der Ursprung und die Entwicklung der Organischen Chemie, Braunschweig. Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn (ss. 199).

Все эти издания были посвящены учителю К. Шорлеммера, известному историку химии Герману Коппу.

Подготовка второго английского издания Rise and Development of Organic Chemistry начата была автором незадолго до его смерти. К. Шорлеммер пересмотрел все издание и во все главы внес много дополнений и изменений, составляющих в общей сложности несколько десятков страниц. Особенно значительные дополнения сделаны в главах: 1-й (в начале в исторической части), 3-й (вторая половина главы), 6-й (в первой и, особенно, второй половине главы, где все, что сказано о методе определения молекулярных весов по понижению точки замерзания растворителя, сказано впервые

лишь во втором английском издании), 7-й (вторая половина главы), 9-й (вторая половина главы), 10-й (имеются вставки в первой половине и целый десяток страниц во второй половине главы), 11-й (вторая половина главы), 12-й (вторая половина главы) и т. д. В отдельных случаях были также сделаны и сокращения по сравнению с немецким изданием. Наиболее заслуживает быть отмеченным здесь сокращение трех абзацев о значении гипотез в науке. Перевод этого места дан в последующих примечаниях.

Корректуру листов второго английского издания и правку в отношении языка взял на себя ученик Карла Шорлеммера, профессор химии, Артур Смиттельс. Последним после смерти К. Шорлеммера издание было доведено до конца, причем, как отмечает сам Смиттельс в предисловии к английскому изданию, им были внесены лишь некоторые поправки и небольшие добавления.

При подготовке настоящего русского издания, являющегося переводом с последнего английского, было использовано и немецкое издание книги Шорлеммера. В тех случаях, когда это представлялось необходимым, в последующих примечаниях отмечены те различия, которые имеются между этими двумя изданиями.

Стр. 46. В немецком издании отказ Шорлеммера от ошибочного взгляда на древних натурфилософов выражен резче. „И я придерживался, — читаем мы в немецком издании, — в течение некоторого времени этой точки зрения, но отказался от нее, когда убедился, что среди древних натурфилософов встречаются в высшей степени проницательные наблюдатели“ (стр. 2 нем. изд.).

Стр. 50. В немецком издании в этом абзаце дана цитата из Гильдемейстера, которой нет в английском издании.

Стр. 85. Суть остроты заключается здесь в том, что подпись S. C. H. Windler есть видоизмененное и превращенное в фамилию слово Schwindler, которое значит „прожектер“, „обманщик“.

Стр. 124. Углеводород, соответствующий окиси углерода — метилен, не получен и в настоящее время. Однако известны соединения, являющиеся замещенными производными

метилена. Так, Шейблер в 1925 г. получил диэтилацеталь окиси углерода, имеющий формулу

$$C''\begin{cases} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{cases}$$

Стр. 169. История учения о радикалах, как и других теорий химии, является ярким примером диалектического развития научной теории.

На долю Шорлеммера выпала историческая заслуга доказательства тождества радикала метила (диметила) с этаном. Некоторое время в органической химии господствовало убеждение, что свободные радикалы не существуют в природе. Однако новейшее развитие органической химии привело к открытию действительного существования свободных радикалов. Начиная с исследований Гомберга о трифенилметиле (1900 г.) существование свободных радикалов считается доказанной истиной.

Такое же диалектическое изменение претерпело и учение о валентности углерода, что тесно связано с открытием свободных радикалов.

Подробности см.: Хюккель, Теоретические основы органической химии; П. Шорыгин, Успехи органической химии.

Стр. 170. Начальная фраза этого абзаца в немецком издании гласит: „На примере парафинов, как на примере других гомологических рядов, видно, как беспрерывно „количество переходит в качество“ (стр. 117 нем. издания). Шорлеммер цитирует здесь „Анти-Дюринг“ Энгельса.

Стр. 170. В немецком издании нет кавычек, подчеркивающих, что эта фраза является цитатой из „Анти-Дюринга“ Энгельса.

Стр. 181. Оба, неизвестные еще во время Шорлеммера, бутилены известны в настоящее время. Метилтриметилен или метилциклопропан (открыт Н. Я. Демьяновым) кипит при плюс 4°C, тетраметилен, или циклобутан, кипит при 11°C.

Стр. 216. Русский перевод цитаты из „Фауста“ Гёте дан по переводу Холодковского, ГИХЛ, 1936, стр. 109.

Немецкий текст соответствующего места гласит:

Nachher, vor allen andern Sachen,
Müßt Ihr Euch an die Metaphysik machen.
Da seht, dass Ihr tiefsinnig fasst,
Was in des Menschen Hirn nicht passt;
Für, was drein geht und nicht drein geht,
Ein prächtig Wart zu Dienste steht.

Goethes sämtliche Werke, Stuttgart 1893. Band 10, ss. 72—73.

Стр. 217. В немецком издании за этим абзацем следуют еще три абзаца, которых нет в английском издании. Эти абзацы гласят:

„В противоположность этим натурфилософам и их конструкциям со времен 1848 г. естествоиспытатели стали на точку зрения не беспочвенной (nicht ungerechtfertig), но односторонней голой эмпирии. Эта точка зрения упускает из виду, что наука заключается не только в установлении единичных фактов, но также и в правильной группировке, в вскрытии их связи между собой и, тем самым, в их объяснении. Применяя одну форму умозаключения — индукцию, мы не разрешим этой задачи.

„В настоящее время эта точка зрения в естествознании в целом превзойдена. В области химии это нагляднее всего обнаруживается на истории изомерии. Понятие последней возникло на основе фактов, которые не могли дать никакого объяснения этому явлению и, вследствие этого, потребовали дальнейшего развития мышления, именно вскрытия истинной связи изомерии с другими фактами. Но это возможно сделать лишь при помощи гипотезы, на путь которой и вступила „Структурная химия".

„Для нас гипотеза является лишь средством к цели; если она не может далее объяснять все факты, то мы строим лучшую, а старую выбрасываем в чулан для старья" (154 стр. нем. изд.).

Стр. 233. С 90-х годов прошлого столетия и до настоящего времени в области исследования и синтеза глюкоз и сахароз достигнуты, особенно благодаря работам Э. Фишера и его школы, колоссальные успехи. К настоящему времени

ряд глюкоз синтезирован; синтезирован и тростниковый сахар (А. Пикте, 1928 г.) и с успехом выясняется природа крахмала и клетчатки. Много нового эти исследования внесли и в понимание строения рассматриваемой группы веществ. Поэтому приводимые Шорлеммером формулы отражают уже пройденный этап.

Стр. 242. Синтез никотина осуществлен А. Пикте, который одновременно выяснил и строение никотина, как β- [N-метил-α-пирролидил] - пиридина

$$
\begin{array}{ccccc}
 & & CH_2 & — & CH_2 \\
 & & | & & | \\
\text{(пиридин, N)} & — & \overset{*}{C}H & & CH_2 \\
 & & & \diagdown \; \diagup & \\
 & & & N & \\
 & & & | & \\
 & & & CH_3 &
\end{array}
$$

Стр. 244. В настоящее время выяснено строение и осуществлен полный синтез атропина. Строение атропина

$$
\begin{array}{lll}
CH_2 — & CH — & CH_2 \\
| & | & | \\
 & NCH_3 & CH — O — CO — CH(CH_2OH)C_6H_5 \\
| & | & | \\
CH_2 — & CH — & CH_2
\end{array}
$$

Синтез кокаина был произведен Вильштеттером в 1923 г. Строение кокаина

$$
\begin{array}{lll}
CH_2 — & \overset{*}{C}H — & \overset{*}{C}H — COOCH_3 \\
| & | & | \\
 & NCH_3 & \overset{*}{C}H — O — COC_6H_5 \\
| & | & | \\
CH_2 — & \underset{*}{C}H — & CH_2
\end{array}
$$

Стр. 248. Исследования Э. Фишера над пуриновыми основаниями привели к синтезу (1897 г.) кофеина и теобромина. Теобромин, как и кофеин, может быть получен из соответствующей метилмочевой кислоты путем превращения ее в метилированный хлорксантин и далее в метилированный ксантин.

Строение кофеина и теобромина следующее:

кофеин

```
CH3
   \
    N—CO       /CH3
   /   |      /
 CO    C—N<
   \   ||     \
    N  ||      \CH
   / \CO —N//
CH3
```

теобромин

```
  NH—CO
 /    |    /CH3
CO    C—N<
 \    ||   >CH
  N——C—N//
 /
CH3
```

Стр. 251. Способ технического получения салициловой кислоты, данный Шмиттом, сохранил свое значение и до настоящего времени.

Стр. 253. Коричная кислота в настоящее время изготовляется исключительно по методу Перкина, конденсацией бензойного альдегида с уксуснокислым натрием. Что касается получения индиго, то коричная кислота не имеет в настоящее время никакого практического значения (см. о получении индиго примечание к стр. 280).

Стр. 256. Строение фуксина в настоящее время понимается иначе, чем во время Шорлеммера. Фуксину приписывается следующее хиноидное строение:

```
          /CH3    (1)
     C6H3<
    /     \NH2    (2)
   C—C6H4 NH2
    \\
     C6H4=NH · HCl
```

цифрами (1) и (2) обозначено то, что метильная группа находится в ортоположении к аминогруппе.

Стр. 257. На основе современных представлений об окрашенности органических соединений строение аурина и флуоресцеина изображается в настоящее время следующими хиноидными формулами:

аурин

```
     CH  CH
O=C<        >C=C(C6H4OH)2
     CH  CH
```

флуоресцеин

```
              C6H4—COOH
                 |
     HC   C   C    CH
HC //  \ / \\ / \\ CH
                |      |
HC \\  / \ // \ //C
     HC C  O  C CH   \
           O————————O
```

Стр. 280. Успешное получение синтетического индиго промышленным путем началось с 1897 г. на Баденской фабрике соды и анилина по методу Геймана (1890 г.). Сначала исходным продуктом являлся нафталин. В дальнейшем разработан был метод, при применении которого исходим из бензола с переходом к нитробензолу и, далее, анилину, фенилглицину, индоксилу и, наконец, индиго.

В 1913 г. Германия вывозила до 8 млн. *кг* синтетического индиго, а общий размер продукции его достигал в этой стране до 10 млн *кг*.

УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ

Ответственный редактор А. Ф. Егоров.
Технический редактор М. С. Лурье.

Сдано в набор 22 июля 1936 г. Подписано к печати 23 января 1937 г. Уполномоченный Главлита № Б-10353. ГХТИ № 874. Заказ тип. № 3904. Формат 62 × 94$^{1}/_{16}$. Уч.-авт. листов 15,8. Тип. знаков в 1 бум. листе 72872. Бумажн. листов 9$^{1}/_{4}$ + 5 вкл. Печатных листов 18$^{1}/_{2}$ + 5 вклеек. Тираж 4000 экземпл. Индекс ХМ-13-5-4. Договор № 6198/а.

2-я тип. ОНТИ НКТП им. Евг. Соколовой, Ленинград, пр. Красн. Командиров, 29.

Список опечаток в книге К. Шорлеммера „Возникновение и развитие органической химии“

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
27	5 снизу	хлористого	хлорноватокислого
50	8 и 9 сверху	τέκνη τῆς κεμεῖας	τέχνη τῆς χεμεῖας
124	5 снизу	глицерин	глицерил
153	2 снизу	В формуле молочной кислоты вместо C_2H_2O должно быть $C_2O_2 \cdot O$	
165	4 сверху	оксаметан	оксамэтан
169	3 сверху	доказательств.	доказательств*.
199	3 снизу	CO_2H | C HC CH CH CH_2 CH | CO_2H	CO_2H | C HC CH CH CH_2 CH | CO_2H
200	2 сверху	В формуле хинона между C и O должна быть двойная связь	
227	1 снизу	$2H_2O$	$4H_2O$
244	7 снизу	HN—C—H CO CO CO HN—C—NH	HN—C—NH CO CO CO HN—C—NH
253	6 сверху	$\ldots C_6H_3O_7$	$\ldots C_6H_5)O_7$
254	16 сверху	Моноэтиловый	Монометиловый
280	5 сверху	В формуле фениламиноуксусной кислоты связи между C_6H_5 и COOH не должно быть	
289	7 сверху	Wart	Wort
292	6 сверху	исходим	стали исходить

Всего 15 опечаток, из них по вине: редактора — 9, типографии — 6

Зак. 3904